

PHOTOLUMINESZENZ IN AMORPHEM SILIZIUM

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

DETLEF ENGEMANN

aus Banfe/Wittgenstein

Marburg/Lahn 1975

1976

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

PHOTOLUMINESZENZ IN AMORPHEM SILIZIUM

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der

Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

DETLEF ENGEMANN

aus Banfe/Wittgenstein

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am:

19. 12. 1975

Tag der mündlichen Prüfung:

16. 01. 1976

Berichterstatter:

Prof. Dr. J. Stuke

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. O. Madelung

1. Einleitung.....	1
2. Probenpräparation und Versuchsaufbau.....	4
2.1. Probenpräparation.....	4
2.2. Versuchsaufbau.....	5
2.2.1. Stationäre Lumineszenz.....	5
2.2.2. Zeitabhängige Lumineszenz.....	7
3. Meßergebnisse.....	8
3.1. Einfluß der Substrattemperatur auf das Lumineszenz- spektrum.....	8
3.2. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Laserintensität	11
3.3. Einfluß des Temperns auf die Lumineszenz.....	12
3.4. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz.....	15
3.4.1. Temperaturabhängigkeit des Spektrums.....	15
3.4.2. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute.....	17
3.5. Bestrahlungseffekte.....	19
3.6. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Anregung.....	24
3.7. Zeitabhängige Lumineszenz.....	26
4. Diskussion.....	27
4.1. Lage und Form des Spektrums.....	27
4.2. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Vorgeschichte der Proben.....	34
4.2.1. Abhängigkeit des Spektrums von der Herstellungs- temperatur und vom Tempern.....	34
4.2.2. Einfluß der Ionenimplantation auf das Spektrum.....	37
4.2.3. Einfluß von Herstellungstemperatur, Tempern und Ionenimplantation auf die Lumineszenzausbeute.....	37
4.2.4. Ursachen für die Struktur in der Zustandsdichte.....	43
4.3. Lumineszenz und nichtstrahlende Rekombination.....	45
4.3.1. Bimolekulare Rekombination.....	47
4.3.2. Exzitonenmodell.....	51
Literaturverzeichnis.....	61

Zusammenfassung

Amorphe Siliziumschichten, die durch Zersetzen von Silan (SiH_4) hergestellt wurden, zeigen im Gegensatz zu aufgedampftem am Si strahlende Rekombination. Diese hängt recht empfindlich sowohl von der Vorbehandlung und Vorgeschichte der Proben ab als auch von der Temperatur, bei der die Messungen durchgeführt wurden. So steigt die Lumineszenzausbeute um mehr als zwei Zehnerpotenzen an, wenn die Substrattemperatur von 30°C auf 200°C erhöht wird, wo sie schließlich etwa den Wert 1 erreicht. Gleichzeitig verschiebt sich der Schwerpunkt der Lumineszenzbande, der bei tiefen Substrattemperaturen bei 1,0 eV liegt, zu 1,2 eV. Es werden außerdem noch zwei weitere Maxima im Lumineszenzspektrum beobachtet, die aber bei hohen Herstellungstemperaturen nahezu wieder verschwunden sind.

Ein qualitativ ähnliches Verhalten findet man, wenn man eine Probe, die bei tiefen Temperaturen hergestellt wurde, tempert oder das Temperverhalten der Lumineszenzausbeute nach der Ionenimplantation untersucht. Dabei hängt die Beziehung zwischen Ausheiltemperatur und Lumineszenzintensität allerdings davon ab, ob der Ionenbeschuß mit Edelgasionen oder reaktionsfähigen Ionen wie O^+ und H^+ erfolgte. Daraus lassen sich Hinweise dafür ableiten, warum es bisher nicht gelungen ist, in aufgedampften Si-Schichten strahlende Rekombination nachzuweisen.

Diese Ergebnisse führen zu einem Modell für die Zustandsdichte in der verbotenen Zone, das gut mit denen übereinstimmt, die aus Feldeffektmessungen und Untersuchungen von Thermokraft und Leitfähigkeit für das amorphe Silizium gewonnen wurden.

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute zeigt bei Temperaturen oberhalb 77 K ein aktiviertes Verhalten und ist unabhängig von der Vorbehandlung der Proben. Außerdem zeigen Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der Lumineszenz, daß die Lebensdauer der strahlenden Rekombination mit 30 ns um Größenordnungen kleiner ist als die der Photoleitung. Dieses Verhalten läßt sich mit Hilfe eines Modells erklären, das davon ausgeht, daß die angeregten Elektron-Loch-Paare auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung Exzitonen bilden, die dann strahlend zerfallen.

1. Einleitung

In kristallinen Halbleitern liefert die Untersuchung der strahlenden Rekombination viele Informationen über die Verteilung von lokalisierten Zuständen in der verbotenen Zone, besonders aber über Zustände in der Nähe der Bandränder. Die optisch oder auf eine andere Weise erzeugten Elektron-Loch-Paare relaxieren nämlich unter Emission von Phononen bis zum tiefsten Zustand des jeweiligen Bandes, bevor sie rekombinieren. Dies ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Hier ist die Relaxation nach der Anregung durch die gestrichelte Linie angedeutet. Die Zeit, in der diese Relaxation stattfindet, ist mit 10^{-13} - 10^{-12} s wesentlich kürzer als die, die Elektron und Loch benötigen, um strahlend zu rekombinieren. Diese Zeit liegt bei Kristallen bei etwa 10^{-9} - 10^{-8} s [1].

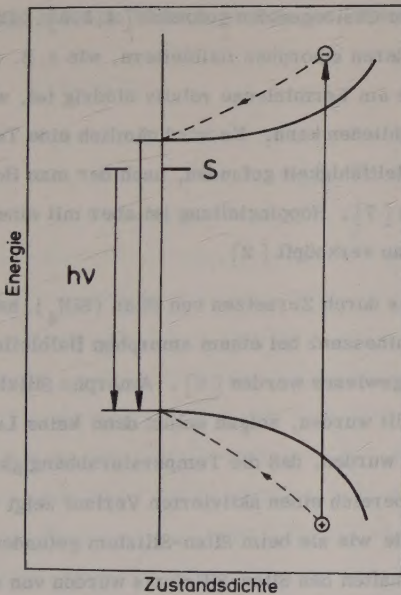


Abb.1: Lumineszenz in kristallinen Halbleitern (schematisch).

Befinden sich nun Störstellen dicht unterhalb der Bandkante, wie es in Abb. 1 durch die Störstelle S angedeutet ist, so werden auch diese Zustände nach der Relaxation besetzt und es können strahlende Übergänge zwischen ihnen und dem gegenüberliegenden Band beobachtet werden. Dadurch läßt sich u. a. die energetische Lage der Störstelle bestimmen.

In amorphen Halbleitern werden die Bandkanten des Kristalls zu mehr oder weniger breiten Bandausläufern ausgeschmiert und es treten lokalisierte Zustände in der verbotenen Zone auf [2,3]. Wird diese Zustandsdichte so groß, daß die angeregten Ladungsträger bis zur Mitte der verbotenen Zone relaxieren können, so rekombinieren sie dort ohne Emission von Phononen. Lumineszenz ist also nur bei solchen amorphen Halbleitern zu erwarten, die eine relativ kleine Zustandsdichte in der verbotenen Zone besitzen. So wurde strahlende Rekombination bisher nur bei den amorphen Chalcogeniden gefunden [4,5,6]. Diese Stoffgruppe zeichnet sich gegenüber anderen amorphen Halbleitern, wie z.B. am Ge, dadurch aus, daß die Zustandsdichte am Fermi-niveau relativ niedrig ist, wie man aus Leitfähigkeitsmessungen schließen kann. Es wird nämlich eine Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit gefunden, nach der man Hopping am Fermi-niveau ausschließen kann [7]. Hoppingleitung ist aber mit einer hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau verknüpft [2].

Bei amorphem Silizium, das durch Zersetzen von Silan (SiH_4) hergestellt wurde, konnte zum ersten Mal Lumineszenz bei einem amorphen Halbleiter mit tetraedrischer Nahordnung nachgewiesen werden [8]. Amorphe Siliziumfilme, die durch Aufdampfen hergestellt wurden, zeigen selbst dann keine Lumineszenz, wenn sie so weit getempert wurden, daß die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im gesamten Meßbereich einen aktivierten Verlauf zeigt mit etwa der gleichen Aktivierungsenergie wie sie beim Silan-Silizium gefunden wird. Die elektronischen Eigenschaften des Silan-Siliziums wurden von verschiedenen Autoren untersucht. So ist dieses Material ein wesentlich besserer Photoleiter als aufgedampftes Silizium [9]. Dabei läßt das Photoleitungsspektrum erste Schlüsse auf den Verlauf der Zustandsdichte im Bereich der Bandränder zu. Weitere Informationen über die Zustandsdichte erhält man aus Feldeffektmessungen [10].

Verknüpft man nun diese Messungen mit den Ergebnissen, die die Lumineszenzuntersuchungen liefern, lassen sich genauere Informationen über die Zustandsdichte im Gap des amorphen Siliziums gewinnen. Damit läßt sich ein Modell für die Verteilung der Zustände innerhalb der verbotenen Zone und in der Nähe der Bandränder entwickeln, das die elektrischen und viele optische Eigenschaften amorpher Halbleiter gut erklärt.

Für die Lumineszenz ist auch ihr Konkurrenzprozeß, die nichtstrahlende Rekombination, von großer Bedeutung. Messungen der Driftbeweglichkeit [11] und der Temperaturabhängigkeit der Photoleitung [12] liefern schon Hinweise für den Rekombinationsmechanismus der angeregten Ladungsträger. Aus den Ergebnissen der Lumineszenzuntersuchungen läßt sich nun ebenfalls ein Modell für den Mechanismus der nichtstrahlenden Rekombination herleiten, das die Lumineszenzergebnisse beschreibt und nicht im Widerspruch zu den Photoleitungsmessungen steht.

2. Probenpräparation und Versuchsaufbau

2.1. Probenpräparation

Die amorphen Siliziumschichten wurden durch Zersetzen von Siliziumwasserstoff-Gas (SiH_4) in einer Hochfrequenzgasentladung hergestellt. Diese Technik wurde von STERLING und SWANN [13] und von CHITTICK et al. [14] erstmalig angewendet. Als Substrate dienten Scheibchen aus amorphem Quarz (Hera-sil) oder Saphir. Bei den Lumineszenzmessungen stellte sich allerdings heraus, daß die Schichten, die auf eine glatte Unterlage aufgebracht wurden, im Lumineszenzspektrum Interferenzstrukturen zeigten (Abb.2 Kurve A). Daher wurden die Substrate vor dem Bedampfen aufgeraut. Diese Behandlung hatte keinen Einfluß auf die Lumineszenzintensität, unterdrückte aber die Interferenzeffekte vollständig, wie die Kurve B der Abb.2 zeigt.

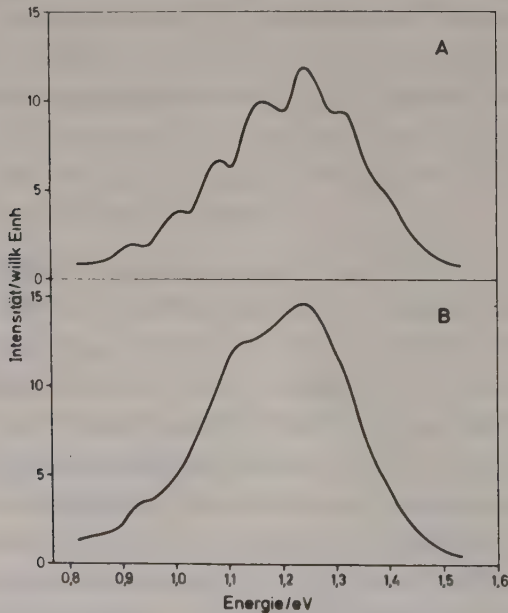


Abb. 2: Lumineszenzspektrum von amorphem Silizium. (A: glattes Substrat, B: aufgerautes Substrat)

Die Temperatur der Unterlage konnte durch eine Heizung zwischen etwa 30°C und 400°C variiert werden. Um die einzelnen Proben gut miteinander vergleichen zu können, wurden die Aufdampfparameter wie Gasdruck und Stärke der Gasentladung bei allen Schichten nach Möglichkeit gleich gewählt. Die Schichtdicke wurde nach der Herstellung mit Hilfe eines Tolansky-Interferometers bestimmt. Die mittlere Aufdampftrate betrug etwa 8 Å/s.

Die hier untersuchten Schichten waren etwa 1 µm dick. Dieser Wert erwies sich als zweckmäßig, da die Eindringtiefe des anregenden Laserlichtes in dieser Größenordnung liegt. Die Herstellung wesentlich dickerer Schichten war problematisch, da sie im Laufe der Zeit oder schon unmittelbar nach der Herstellung von der Unterlage abplatzten.

2.2. Versuchsaufbau

2.2.1. Stationäre Lumineszenz

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der stationären Lumineszenz ist in Abb.3 schematisch dargestellt. Zur Anregung der Lumineszenz wurde die 647,1 nm Linie eines Krypton-Lasers verwendet, die eine Intensität von etwa 0,5 Watt hat. Über einen Umlenkspiegel gelangte der Laserstrahl auf die Probe, nachdem er durch einen Chopper periodisch unterbrochen wurde. Die Probe befand sich in einem Kryostaten, der es ermöglichte, Temperaturen zwischen 4 K und 300 K einzustellen. Dies geschah durch direkten Kontakt mit dem Kühlmittel (N₂, He). Das Lumineszenzlicht wurde über einen zweiten Umlenkspiegel und einen Hohlspiegel auf den Eintrittsspalt eines Prismendoppelmonochromators mit CaF₂ Prismen abgebildet, dessen effektive Spaltbreite etwa 0,05 eV bei 1,2 eV betrug. Der Doppelmonochromator diente hier nicht zur Erhöhung des Auflösungsvermögens sondern zur Unterdrückung der Streulichtes, das von der Laserlinie selbst herrührt. Der Austrittsspalt des Monochromators wurde nun über einen zweiten Hohlspiegel auf eine InSb Zelle abgebildet, die bei 77 K betrieben wurde. Die Photospannung wurde mit einem Lock-in Verstärker phasempfindlich gemessen, das Ausgangssignal des Verstärkers digitalisiert und auf Lochstreifen übertragen.

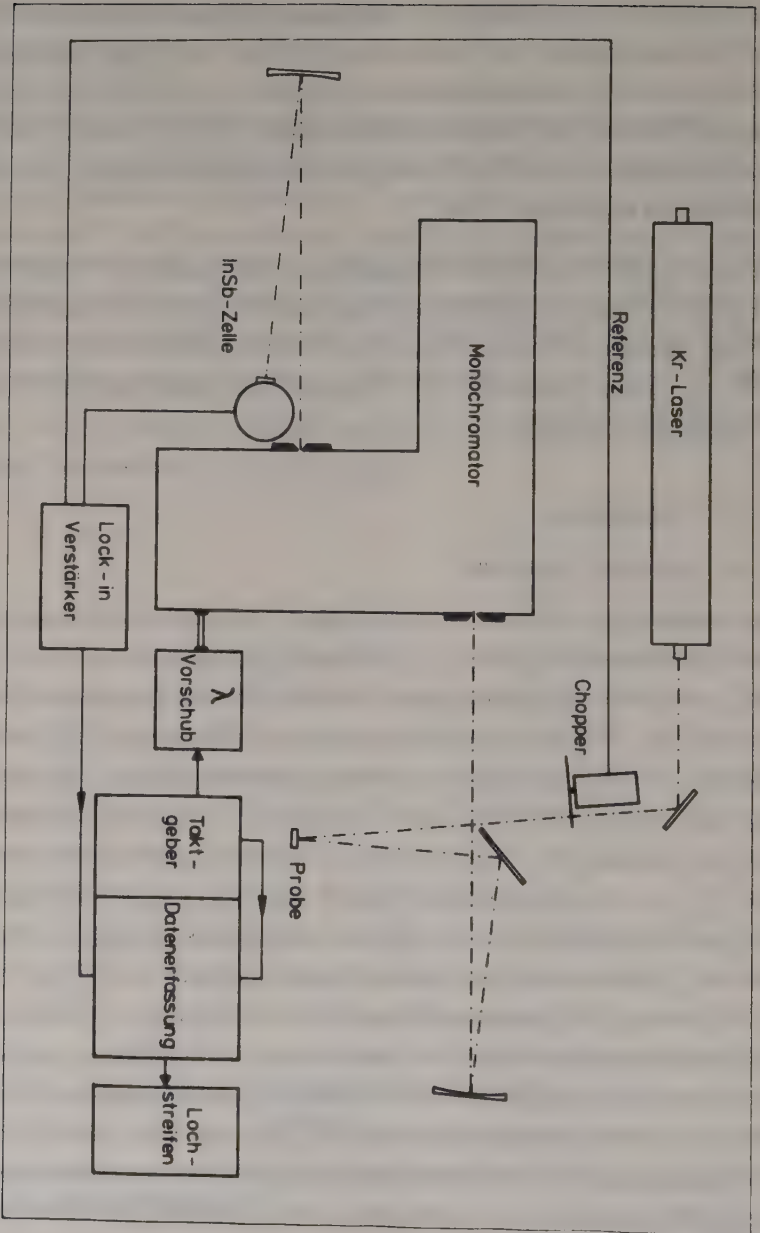


Abb. 3: Blockdiagramm des Versuchsaufbaus.

Die Lochstreifen wurden anschließend durch einen Kleinrechner (HP 9810 A) ausgewertet und die Meßkurven über einen Plotter ausgegeben. Hierbei wurde der lineare Vorschub des Monochromators mit Hilfe der Dispersionskurve der eingebauten Prismen in einen Energievorschub umgerechnet.

Die spektrale Empfindlichkeit der InSb-Zelle wurde mit Hilfe eines Thermoelementes ermittelt. Dabei stellte sich heraus, daß die Charakteristik der Zelle in Bezug auf die Zahl der Lichtquanten annähernd energieunabhängig war.

Die Lumineszenzintensität war im gesamten Frequenzbereich zwischen 3 Hz und 1 kHz nicht von der Frequenz des Choppers abhängig. Wegen des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses wurden die Messungen darum alle bei etwa 1 kHz durchgeführt.

2.2.2. Zeitabhängige Lumineszenz

Durch die Verwendung eines akusto-optischen Auskoppelsystems [15] war es möglich, Laserpulse von etwa 15 ns Breite und etwa 30 W Leistung zu erzeugen. Zur Messung der so angeregten Lumineszenz wurde die InSb-Zelle durch einen Photomultiplier, der direkt vor dem Austrittsspalt des Monochromators angebracht war, und der Lock-in -Verstärker durch einen Oszillographen ersetzt. Leider war es nicht möglich, die InSb-Zelle auch für diese Messungen zu verwenden, da die schnellen Verstärker, die hier benötigt werden, nicht empfindlich genug sind. So konnte die Zeitabhängigkeit der strahlenden Rekombination nur oberhalb von etwa 1,3 eV beobachtet werden.

3. Meßergebnisse

3.1. Einfluß der Substrattemperatur auf das Lumineszenzspektrum

Abbildung 4 zeigt das Lumineszenzspektrum bei 77 K von sechs amorphen Siliziumfilmen, die bei den rechts angegebenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Die Kurven sind hier alle auf ihren maximalen Wert normiert, um den Einfluß der Herstellungstemperatur auf das Spektrum deutlich zu zeigen. Außerdem ist die Nulllinie der einzelnen Kurven um jeweils fünf Skalenteile nach oben versetzt, um sie deutlich voneinander zu trennen. Alle Spektren bestehen aus breiten Banden, deren Schwerpunkt sich zu höherer Energie verschiebt, wenn die Substrattemperatur erhöht wird. Gleichzeitig wachsen zusätzliche Maxima heraus, die aber bei hohen Substrattemperaturen zum Teil wieder verschwinden. So liegt das Maximum der Probe, die bei 47°C hergestellt wurde, bei 1,05 eV. Diese Bande spaltet in zwei Maxima bei 0,93 eV und 1,13 eV auf, wenn die Substrattemperatur auf 110°C erhöht wird. Bei 140°C erscheint noch ein zusätzliches Maximum bei 1,23 eV, so daß dieses Spektrum drei Strukturen zeigt, die mit 1, 2 und 3 bezeichnet sind. Die Probe, die bei 220°C hergestellt wurde, zeigt nur die Maxima 1 und 2. Hier ist die Schulter bei 0,93 eV schon im Untergrund verschwunden. Bei 250°C ist schließlich nur noch das Maximum bei 1,2 eV vorhanden, allerdings behält die Lumineszenzbande auch dann ihre asymmetrische Form. Sie steigt auf der hochenergetischen Seite steiler an als sie zu niedrigen Energien abfällt. Mit dem Ansteigen der Substrattemperatur verändert sich neben der Lage der Spektren auch deren Halbwertsbreite. Sie nimmt von 0,49 eV bei 47°C auf 0,28 eV bei 250°C ab.

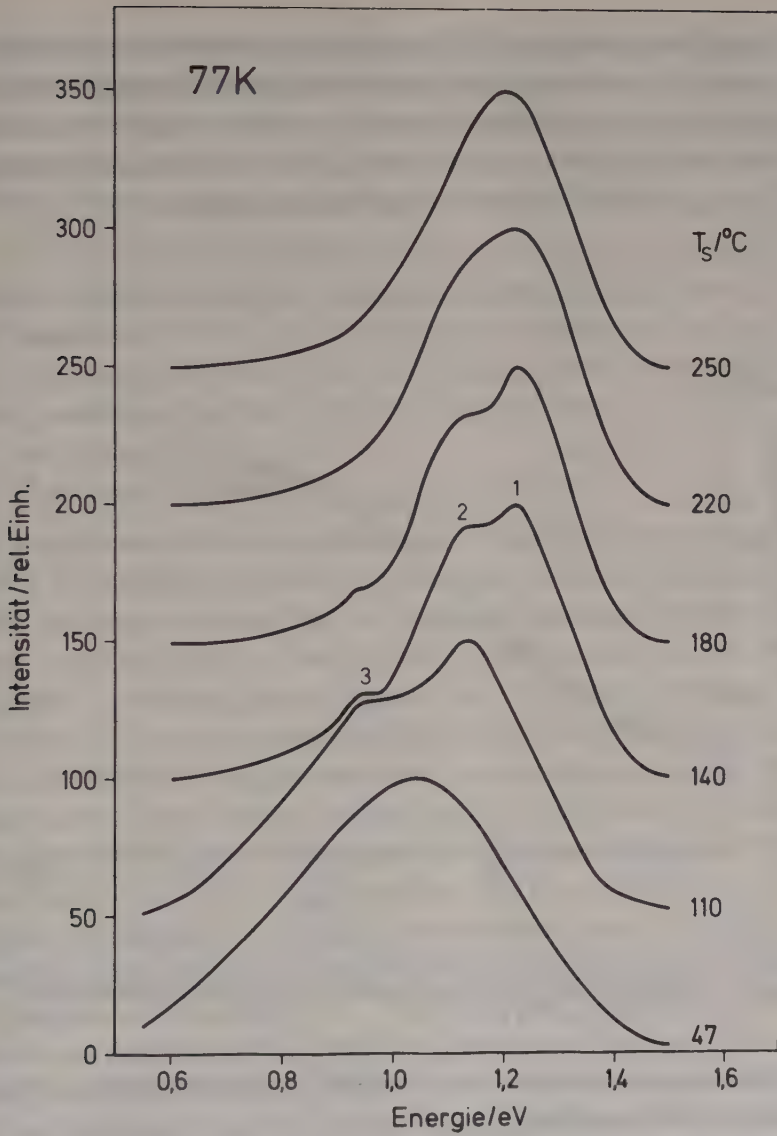


Abb. 4: Lumineszenzspektrum amorpher Si-Proben, die bei den verschiedenen Temperaturen T_S hergestellt wurden.

Abbildung 5 zeigt den Einfluß der Temperatur bei der Herstellung auf die Lumineszenzausbeute. Hier ist die totale Lumineszenzintensität logarithmisch über der Substrattemperatur aufgetragen. Wie hier zu erkennen ist, steigt die Lumineszenzausbeute zwischen 47°C und 190°C relativ steil um mehr als zwei Zehnerpotenzen an. Oberhalb von 190°C erreicht sie dann einen Sättigungswert.

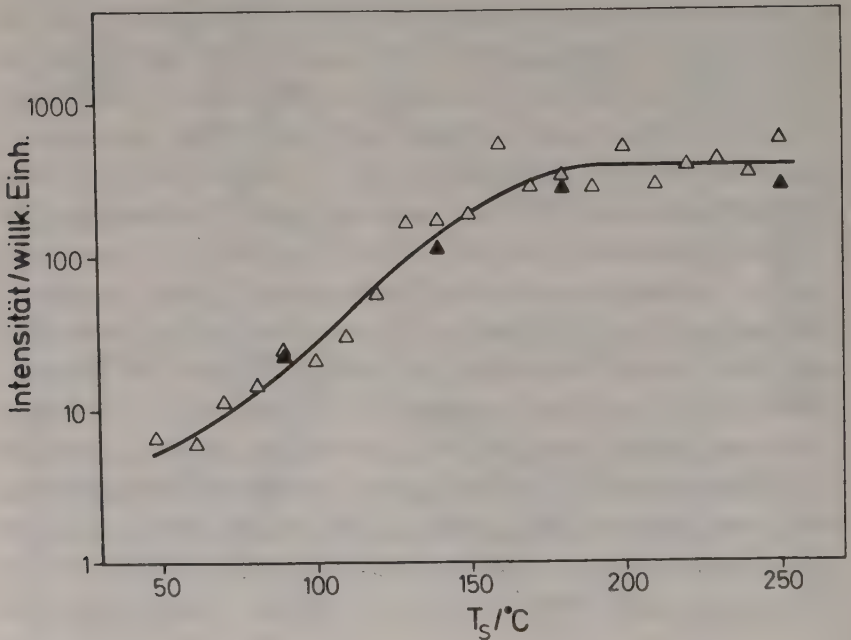


Abb. 5: Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Substrattemperatur T_S .
(Δ : 77 K; $\blacktriangle$: 8 K)

Die Quantenausbeute bei der Probe, die bei 250°C hergestellt wurde, wurde auf folgende Weise abgeschätzt:

Neben der Lumineszenzintensität wurde auch die Intensität des anregenden Laserlichtes mit der in Abbildung 3 gezeigten Anordnung gemessen.

Berücksichtigt man dabei, daß nur ein geringer Teil des Lumineszenzlichtes durch die beiden Spiegel auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet wird, da die Lumineszenz den ganzen Raumwinkel ausfüllt, erhält man für die Quantenausbeute einen Wert von der Größenordnung 1. Diese Abschätzung ist allerdings recht grob und mit einem Fehler von etwa 50% behaftet.

Die Lumineszenzmessungen wurden meist bei 77 K durchgeführt, da es sich herausstellte, daß die Intensität der Lumineszenz zwischen 4 K und 77 K nicht von der Meßtemperatur abhängt. Dies gilt für alle Substrattemperaturen, wie man aus Abbildung 5 ersehen kann, wo die offenen Dreiecke durch Messungen bei 77 K und die ausgefüllten durch Messungen bei 8 K bestimmt wurden.

3.2. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Laserintensität

Für die Diskussion des Mechanismus der nichtstrahlenden Rekombination ist es wichtig, die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Intensität des anregenden Laserlichtes zu kennen. Bei der Untersuchung dieses Zusammenhanges stellte es sich nun heraus, daß diese Abhängigkeit ebenfalls unabhängig von der Temperatur war, bei der die Probe hergestellt wurde. Das ist aus Abbildung 6 zu ersehen, wo in einer doppeltlogarithmischen Darstellung die Lumineszenzausbeute bei verschiedenen Substrattemperaturen über der relativen Laserintensität aufgetragen ist. Die Lumineszenzintensität ist hier auf den Wert bei der relativen Laserintensität 10^{-1} normiert. Gestrichelt wurde hier eine Gerade mit der Neigung 1 eingezeichnet, die einer Lumineszenzausbeute entspricht, die streng proportional zur Anregung ist. Bei hohen Laserintensitäten liegen die Meßpunkte deutlich unterhalb dieser Kurve. Das kann daran liegen, daß die Probe bei hohen Anregungsintensitäten aufgeheizt wird. Für diesen Effekt spricht auch, daß die Streuung der Meßwerte bei hohen Intensitäten größer wird. Wichtig ist hier in Bezug auf die spätere Diskussion, daß die Lumineszenzintensität keinesfalls stärker als proportional mit der Intensität der Anregung anwächst.

Wie mehrfach nachgeprüft wurde, hängt die Form des Lumineszenzspektrums nicht von der Stärke der Anregung ab. Das Rekombinationskantenmodell von STERN et al. [4,16], auf das in der Diskussion noch ausführlicher eingegangen wird, sagt eine Verschiebung des Spektrums voraus, wenn die Anregungsintensität erhöht wird. Dieser Effekt wurde aber hier trotz eingehender Untersuchungen nicht gefunden.

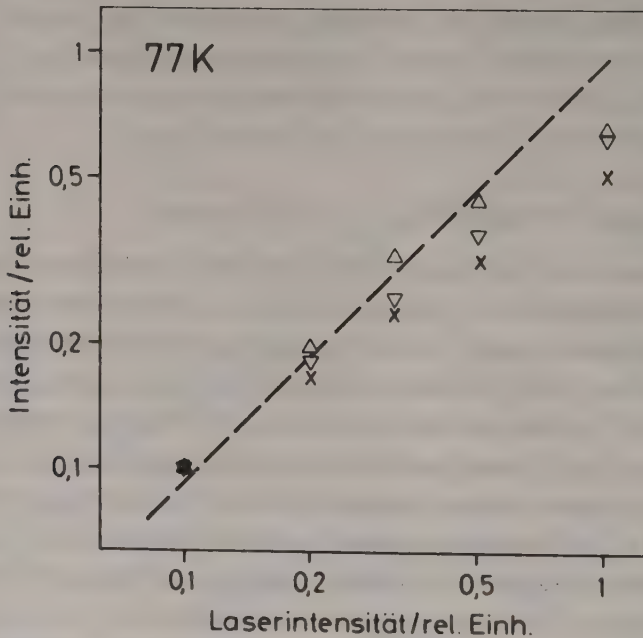


Abb. 6: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Intensität der Anregung.
(∇ : $T_S = 140^\circ\text{C}$; Δ : $T_S = 170^\circ\text{C}$; $\times$: $T_S = 250^\circ\text{C}$)

3.3. Einfluß des Temperns auf die Lumineszenz

Nicht nur durch die Wahl der Substrattemperatur bei der Herstellung sondern auch durch nachträgliches Tempern lassen sich das Lumineszenzspektrum und die Lumineszenzausbeute der amorphen Siliziumfilme stark beeinflussen.

Abbildung 7 zeigt die Lumineszenzspektren einer Probe, die bei 60°C hergestellt wurde und danach bei den rechts angegebenen Temperaturen T_A jeweils eine halbe Stunde getempert wurde. Die Kurven wurden auch hier wieder auf ihren maximalen Wert normiert und voneinander abgesetzt, um die Änderungen in der Form des Spektrums deutlich zu zeigen.

Wie bei der Erhöhung der Substrattemperatur verschiebt sich auch hier der Schwerpunkt des Spektrums zu höherer Energie, wenn T_A erhöht wird. Allerdings sind hier nicht so große Änderungen in der Form der Spektren zu beobachten wie in Abbildung 4. So liegt die Lumineszenzbande bei der Herstellungstemperatur der Probe (60°C) bei etwa 1,0 eV, und dieses Maximum bleibt als Schulter in allen anderen Spektren erhalten. Tempert man die Probe bei 100°C , so erscheint ein zweites Maximum bei etwa 1,13 eV. Nach dem Tempern bei 170°C beobachtet man eine zusätzliche Schulter bei 1,2 eV, die schließlich zum Hauptmaximum der Lumineszenzbande wird, wenn die Probe bei 250°C getempert wird. Dieses Spektrum ist fast identisch mit dem Spektrum der Probe, die bei 250°C hergestellt wurde (Abb. 4).

Die Spektren, die bei niedrigeren Ausheiltemperaturen gewonnen wurden, stimmen allerdings nicht so gut mit den Spektren bei den entsprechenden Substrattemperaturen überein. Vor allem sind die beim Tempern beobachteten zusätzlichen Maxima wesentlich breiter und nicht so gut voneinander getrennt wie in Abbildung 4. Sie liegen jedoch bei etwa den gleichen Energien. Ähnlich wie bei der Änderung der Substrattemperatur T_S werden auch hier die Spektren schmaler, wenn die Ausheiltemperatur erhöht wird. So verringert sich die Halbwertsbreite von 0,5 eV bei $T_A = 60^{\circ}\text{C}$ auf 0,29 eV bei $T_A = 250^{\circ}\text{C}$.

Abbildung 8 zeigt das Verhalten der Lumineszenzausbeute während des Temperns für zwei Proben, die bei 60°C bzw. 30°C hergestellt wurden. Hier ist wie in Abbildung 5 die totale Lumineszenzintensität logarithmisch über T_A aufgetragen. Zum Vergleich wurde die Abhängigkeit der Intensität von der Substrattemperatur gestrichelt eingezeichnet. Die Lumineszenzausbeute steigt beim Tempern wie bei der Erhöhung der Herstellungstemperatur zunächst steil an (s. Abschn. 3.1.), die Sättigung wird allerdings schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

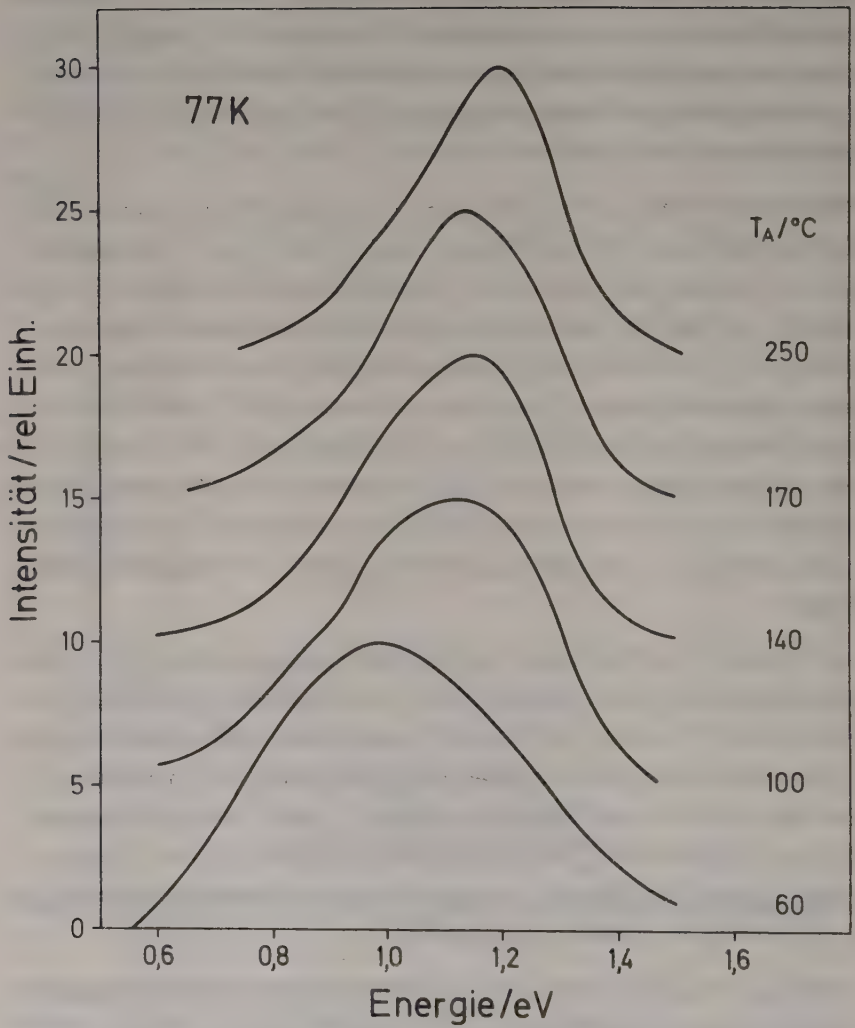


Abb. 7: Tempverhalten des Lumineszenzspektrums einer Probe, die bei 60°C hergestellt wurde.

Außerdem liegt der Sättigungswert für die getemperten Proben deutlich niedriger als bei der Kurve, die die Abhängigkeit von T_S beschreibt. Darüber hinaus hängt dieser Sättigungswert von der Temperatur ab, bei der die Probe hergestellt wurde, und zwar liegt er umso niedriger, je tiefer die Substrattemperatur war. Durch Tempern läßt sich also die hohe Quantenausbeute nicht erreichen, die man bei Proben erhält, die bei hohen Temperaturen hergestellt wurden.

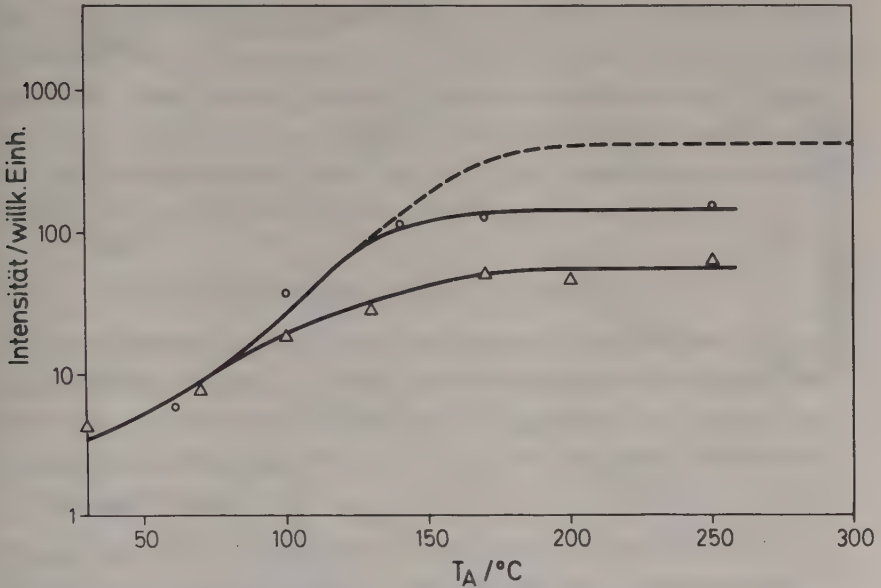


Abb. 8: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität vom Tempern nach der Herstellung bei 30°C (Δ) und 60°C (o).

3.4. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz

3.4.1. Temperaturabhängigkeit des Spektrums

Abbildung 9 zeigt das Spektrum einer amorphen Siliziumprobe, die bei 250°C hergestellt wurde, bei verschiedenen Meßtemperaturen. Diese sind an der rechten Seite des Bildes aufgetragen.

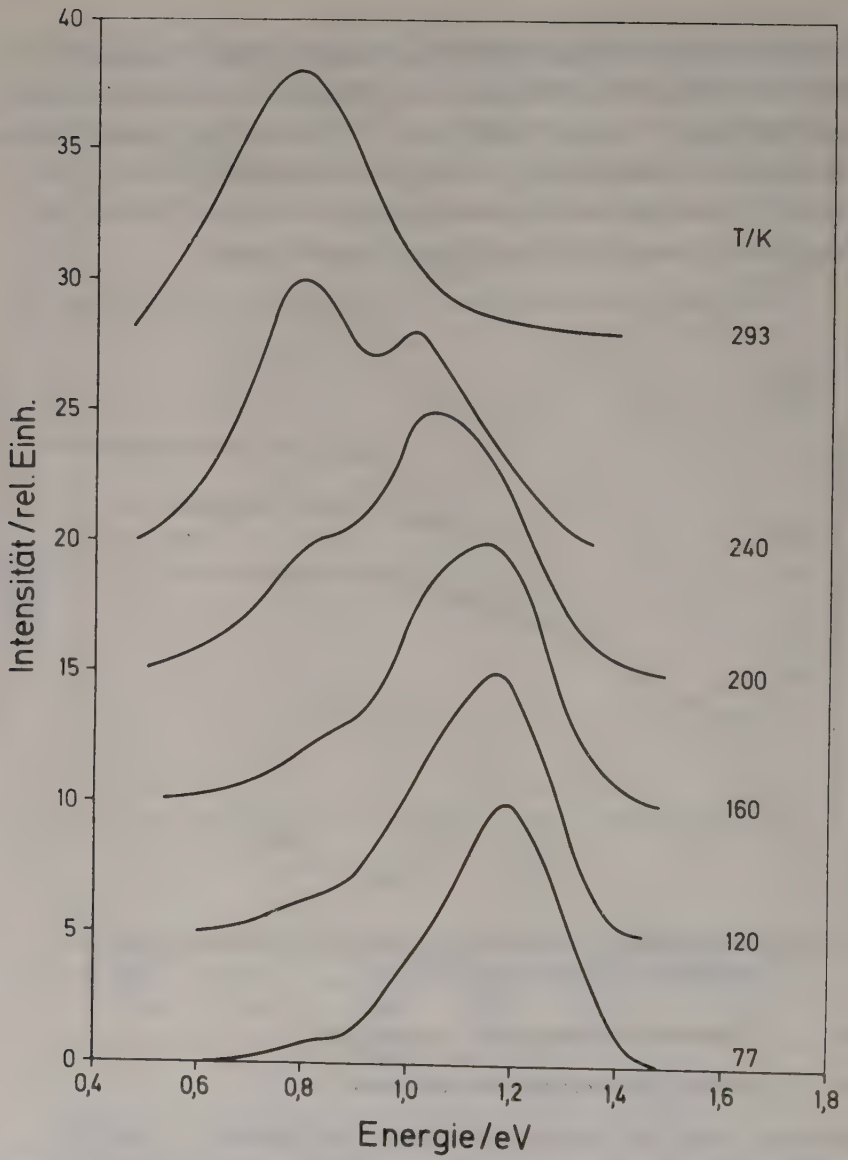


Abb. 9: Lumineszenzspektrum bei verschiedenen Temperaturen.

Auch in diesem Bild wurden die Kurven wieder auf ihren maximalen Wert normiert und um einen konstanten Betrag gegeneinander verschoben, um sie voneinander abzuheben und deutlich zu zeigen, wie die Temperatur die Form und die Lage des Spektrums beeinflusst. Unterhalb von 77 K unterscheiden sich die Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht, und darum wurde hier darauf verzichtet, solche Kurven zu zeigen. Erhöht man jedoch die Temperatur über 77 K, beginnt der Schwerpunkt der Lumineszenzbande zu niedrigen Energien hin zu wandern. Außerdem werden Strukturen im Spektrum sichtbar, die bei 77 K nicht festzustellen sind. So erscheint bei 160 K eine Schulter bei etwa 1,05 eV, die dann bei 200 K zum Maximum wird. In dem gleichen Temperaturbereich verschwindet auch das Maximum bei 1,2 eV, das bei tiefen Temperaturen die Form der Lumineszenzbande bestimmt. Bei 240 K ist schließlich die Schulter bei 0,8 eV zum Hauptmaximum des Spektrums geworden, und bei 293 K ist nur noch dieser Übergang zu sehen.

3.4.2. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität ist in Abbildung 10 dargestellt. Hier ist die relative Lumineszenzausbeute bezogen auf den Sättigungswert bei tiefen Temperaturen logarithmisch über $1/T$ aufgetragen. Die verschiedenen Symbole bedeuten Messungen an Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen T_S hergestellt wurden.

Wie man sieht, ist die Lumineszenzintensität unterhalb von etwa 80 K konstant. Oberhalb dieser Temperatur nimmt sie allmählich ab und zeigt schließlich bei Temperaturen über 130 K einen aktivierten Verlauf mit einer Aktivierungsenergie von 0,13 eV. Bei Proben, die bei hohen Temperaturen hergestellt wurden, kann dieses Verhalten bis Zimmertemperatur verfolgt werden. Bei noch höheren Temperaturen ist allerdings auch bei diesen Proben die Nachweisgrenze erreicht. Bei Proben mit niedrigen T_S konnte die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz leider nur über einen relativ kleinen Bereich untersucht werden, weil die Intensität schon bei tiefen Temperaturen niedrig war. Wie aus der hier gezeigten Kurve hervorgeht, zeigen alle Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Temperatur.

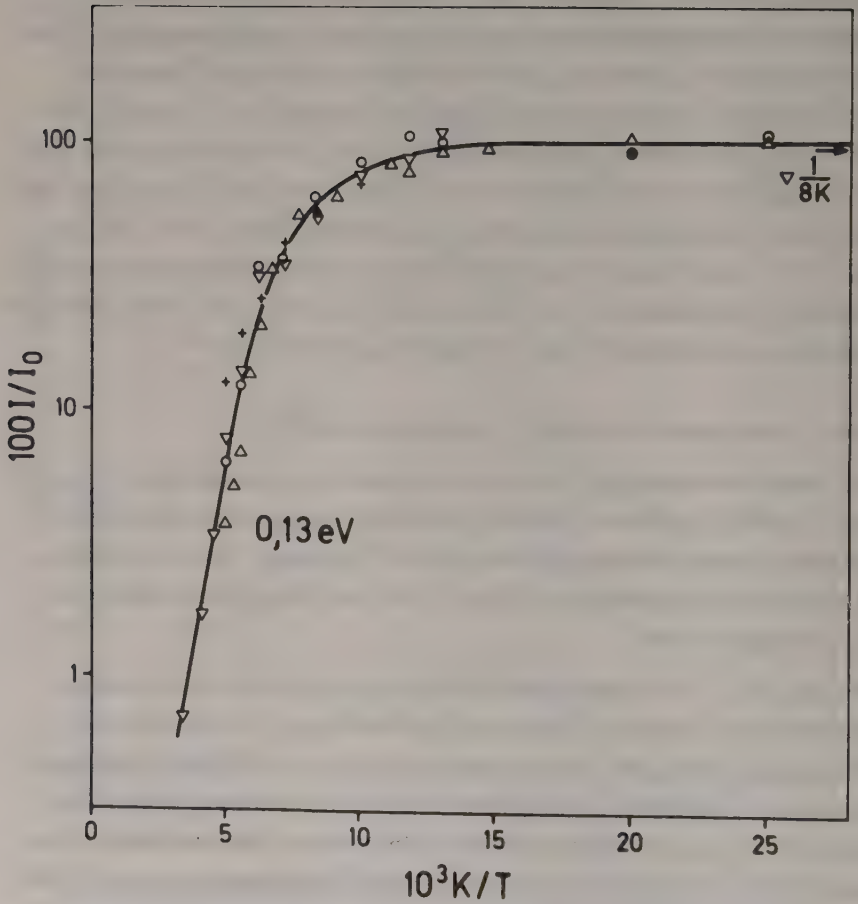


Abb.10: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität (normiert).
 (+ : $T_S = 47^\circ\text{C}$; o : $T_S = 130^\circ\text{C}$; Δ : $T_S = 170^\circ\text{C}$; ∇ : $T_S = 250^\circ\text{C}$)

Die Temperaturabhängigkeit ändert sich auch nicht, wenn die Proben mit unterschiedlichen Laserintensitäten angeregt werden. Man findet sowohl bei tiefen Temperaturen, also dort, wo die Lumineszenzausbeute temperaturunabhängig ist, als auch im aktivierten Teil der Temperaturabhängigkeit einen linearen bis sub-linearen Zusammenhang zwischen Lumineszenzausbeute und Laserintensität.

3.5. Bestrahlungseffekte

Um weitere Informationen darüber zu erhalten, durch welche Zustände in der verbotenen Zone des amorphen Siliziums die strahlende Rekombination zerstört wird, wurden die Schichten mit unterschiedlichen Ionen implantiert und anschließend getempert. Diese Untersuchungen haben, anders als die Variation der Substrattemperatur, den Vorteil, daß alle Messungen an einer Probe durchgeführt werden können. Verschiedene Ionensorten wurden deshalb gewählt, um den Grad der Zerstörung in dem amorphen Netzwerk zu variieren. Dabei treten sicherlich durch den größeren Impulsübertrag bei schwereren Ionen größere Defekte auf als bei leichteren Teilchen. Es wurden Bestrahlungsexperimente mit 300 keV Ar^+ Ionen, 100 keV He^+ Ionen, 100 keV Xe^+ Ionen, 1 MeV H^+ Ionen und mit 400 keV O^+ Ionen durchgeführt. Dabei wurden die Schichtdicke der Proben und die kinetische Energie der Ionen so gewählt, daß eine vollständige Durchstrahlung gewährleistet war [17]. Die Implantation mit O^+ Ionen wurde deshalb durchgeführt, weil dieses Element sehr leicht mit Silizium reagiert und so unter Umständen Effekte auftreten können, die sehr stark von denen abweichen, die bei der Implantation von Edelsonen beobachtet werden.

Die Herstellung der Proben durch Zersetzen von SiH_4 bedingt, daß die Schichten in einer Wasserstoffatmosphäre aufwachsen. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß bei einzelnen Silan-Molekülen nicht alle vier Bindungen aufgebrochen werden und dadurch z.B. Si-H-Radikale in die Schicht eingebaut werden. Dies führt insgesamt dazu, daß die Proben Wasserstoff enthalten, der zum Teil an die Si-Atome gebunden ist, zum Teil in dem amorphen Netzwerk "gelöst" ist. Dieser Wasserstoffgehalt nimmt nun mit wachsender Substrattemperatur ab [18, 19]. Daher ist es interessant, den Einfluß der Implantation von Wasserstoff in eine bei hoher T_S hergestellte Probe zu untersuchen.

Allen Untersuchungen war gemeinsam, daß die Lumineszenz direkt nach der Bestrahlung nicht mehr nachzuweisen war. Das war gleichzeitig ein Beweis dafür, daß die Schichten vollständig durchstrahlt waren. Durch schrittweises Tempern konnte der Wert der Lumineszenzausbeute vor der Bestrahlung wieder erreicht werden.

Abbildung 11 zeigt das Lumineszenzspektrum einer Probe, die mit Ar^+ Ionen von 300 keV bestrahlt und anschließend getempert wurde. Der Film wurde bei 270°C hergestellt. Erst bei Ausheiltemperaturen oberhalb von 90°C war die strahlende Rekombination wieder meßbar. Hier sind die Spektren aufgetragen, die man erhält, wenn die Probe bei den auf der rechten Seite angegebenen Temperaturen getempert wird. Um die Änderungen in der Form des Spektrums deutlich zu machen, sind auch hier die Kurven wieder in der üblichen Form wie in den Abbildungen 4, 7 und 9 aufgetragen.

Mit zunehmender Temperung verschiebt sich der Schwerpunkt der Lumineszenzbande zu höheren Energien, und es treten zusätzliche Maxima auf, die im ausgetemperten Zustand bei $T_A = 300^\circ\text{C}$ wieder verschwunden sind. So liegt bei einer Ausheiltemperatur von 130°C das Hauptmaximum der Bande bei einer Energie von etwa 0,85 eV. Diese Struktur ist auch bei der Kurve, die nach dem Tempern bei 300°C gemessen wurde, noch als Schulter vorhanden. Dagegen führt das Maximum, das bei etwa 1,0 eV liegt und bei $T_A = 170^\circ\text{C}$ das erste Mal erscheint, bei der ausgetemperten Probe nur zu einem asymmetrischen Verlauf der Kurve.

Die zusätzlichen Maxima, die hier bei den einzelnen Temperschritten im Lumineszenzspektrum erscheinen, liegen bei etwa den gleichen Energie wie jene, die bei den einzelnen Substrattemperaturen zu beobachten sind, nur sind hier die Maxima wesentlich breiter (vgl. Abb.4). Allerdings ist die Änderung der Form des Spektrums unabhängig von der Ionensorte, mit der die Probe bestrahlt wurde.

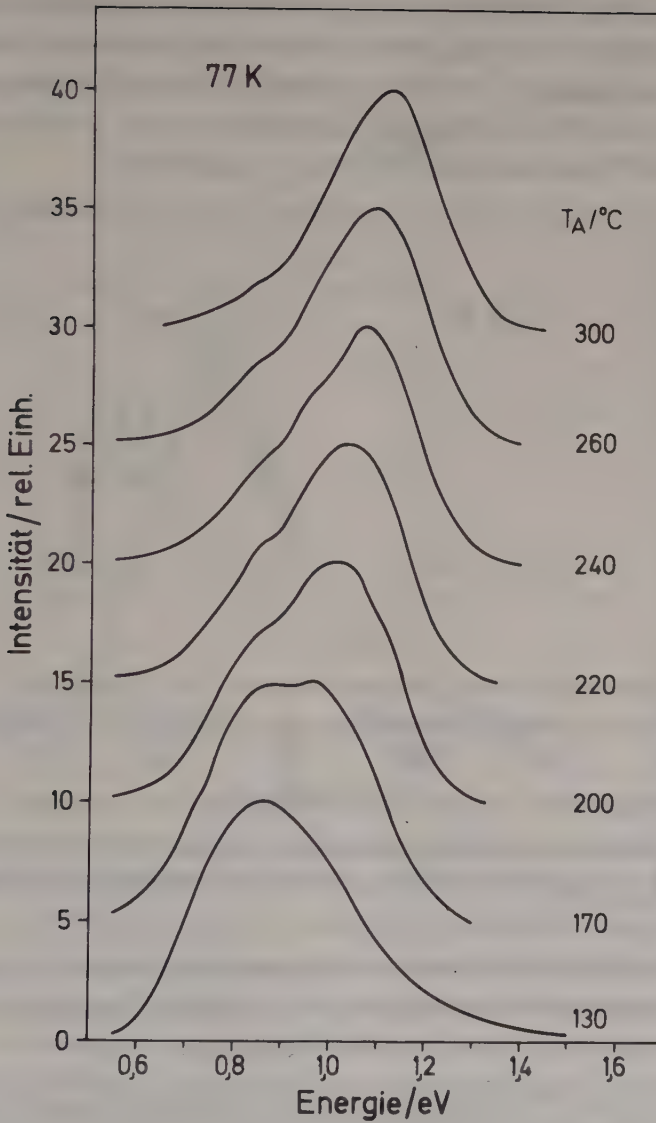


Abb. 11: Lumineszenzspektrum einer mit Ar⁺ implantierten Probe nach dem Tempern bei den Temperaturen T_A.

Obwohl es gelingt, durch Tempern die Lumineszenzausbeute vor der Bestrahlung fast völlig wieder zu erreichen, bleibt das Spektrum als ganzes etwas zu kleineren Energien hin verschoben. Das ist aus Abbildung 12 zu ersehen, wo das Spektrum einer amorphen Siliziumprobe vor der Implantation (Kurve a) und nach der Bestrahlung und Temperung bei 300°C (Kurve b) dargestellt ist.

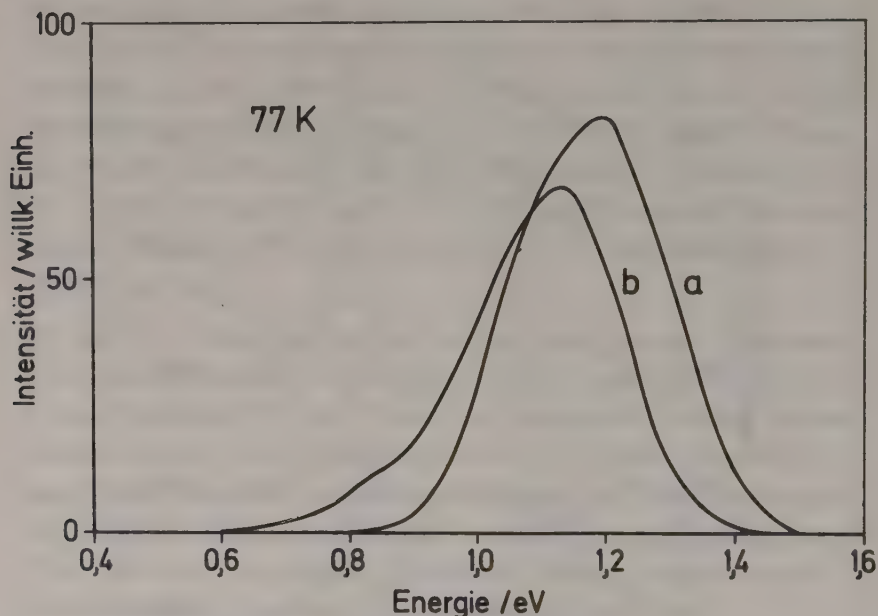


Abb. 12: Lumineszenzspektrum von amorphem Silizium.
(a) vor Ionenimplantation, (b) nach Ar^+ Implantation und Tempern bei 300°C .

Beide Kurven sind hier in gleichen Intensitätsmaßstab aufgetragen. Die Verschiebung des Spektrums b beträgt etwa 60 meV und außerdem ist das Maximum bei 0,85 eV (vgl. Abb. 11) hier noch deutlich zu erkennen.

Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Temperatur, bei der die Probe getempert wurde. Im Falle der Bestrahlung mit Edelgasionen steigt die Intensität ähnlich wie bei der Abbildung 5 zunächst recht steil um mehr als zwei Zehnerpotenzen an und mündet dann in einen Sättigungswert.

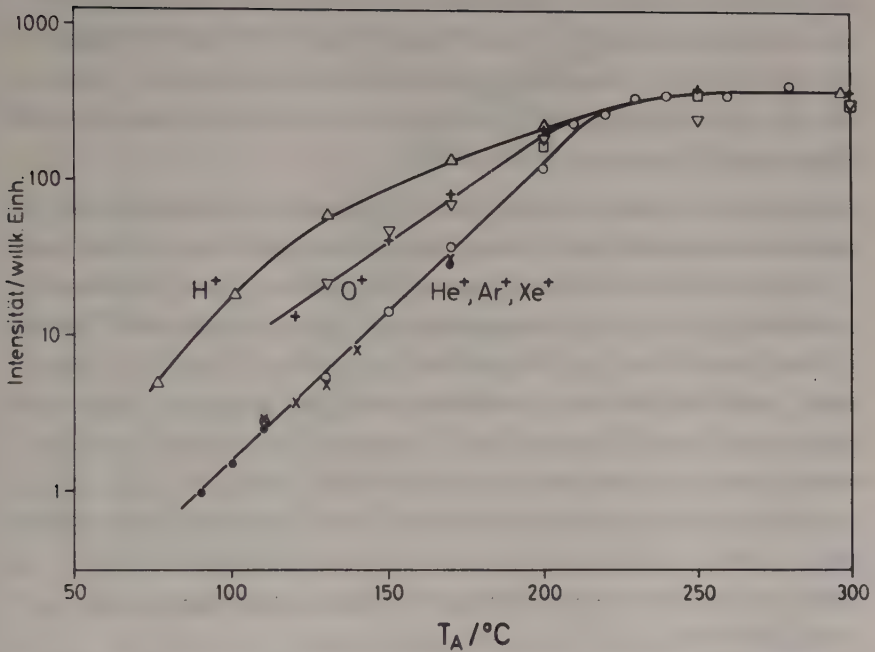


Abb. 13: Temperverhalten der Lumineszenzausbeute nach der Implantation von verschiedenen Ionen.
(Δ : H^+ ; $+$, ∇ : O^+ ; $\bullet$: He^+ ; $\times$, $\circ$: Ar^+ ; $\square$: Xe^+)

Amorphe Siliziumfilme, die durch Aufdampfen mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone in einem Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Torr hergestellt wurden, zeigen keine Lumineszenz; selbst dann nicht, wenn sie so weit getempert wurden, daß der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit mit dem der Silan-Si Proben nahezu übereinstimmte. Da aufgedampft Si sicherlich viel Sauerstoff enthält [20], ist es möglich, daß dieses Element für das unterschiedliche Verhalten der beiden Arten von a-Si verantwortlich ist. Deshalb wurden O^+ Ionen in Silan-Si implantiert und das Verhalten der Lumineszenz beim Tempern untersucht. Auch hier läßt sich jedoch wie bei der Verwendung von Edelgasionen die zuvor vorhandene Lumineszenzausbeute wieder erreichen. Wie Abbildung 13 zeigt, beginnt der Anstieg sogar schon bei kleineren Ausheiltemperaturen. Die Temperkurve liegt deutlich höher als im Falle der Implantation von Edelgasionen, die Kurve mündet aber etwa bei der gleichen Temperatur in die Sättigung ein.

Nach der Bestrahlung mit H^+ Ionen beginnt der Ausheilprozeß sogar noch früher als im Falle des Sauerstoffs. Hier verläuft die Temperkurve zunächst etwa parallel zu der, die nach der Implantation von Edelgasionen gewonnen wurde. Oberhalb von $120^{\circ}C$ verläuft sie dann flacher und mündet bei der gleichen Temperatur in die Sättigung ein wie die anderen beiden Kurven.

Bei verschiedenen Temperstufen und unterschiedlichen Proben wurde nun auch die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rekombination untersucht. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt. Hier ist wieder wie in Abbildung 10 die relative Lumineszenzausbeute, bezogen auf den Sättigungswert bei tiefen Temperaturen, logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Werte einer Probe eingetragen, die bei tiefen Temperaturen hergestellt und getempert, aber nicht bestrahlt wurde. Wie in Abbildung 10 beginnt die Intensität erst oberhalb von 80 K kleiner zu werden, und wie dort mündet die Kurve oberhalb von etwa 130 K in einen temperaturaktivierten Bereich ein. Wie in Abbildung 10 beträgt die Aktivierungsenergie hier 0,13 eV. Bemerkenswert ist, daß die einzelnen Punkte trotz der stark unterschiedlichen Behandlung der Proben relativ gut auf einer Kurve liegen.

3.6. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Anregung

Der hier verwendete Laser ermöglichte es durch die Verwendung der einzelnen Kryptonlinien die Anregung der strahlenden Rekombination zwischen 1,9 eV und 2,5 eV zu variieren. Diese Laserlinien besitzen allerdings unterschiedliche Intensitäten. Berücksichtigt man die unterschiedliche Stärke der Anregung, so erhält man beim amorphen Silizium bei allen Anregungsenergien im Rahmen der Meßgenauigkeit immer das gleiche Lumineszenzspektrum. In dem hier untersuchten Bereich hängt also weder die Lage des Spektrums noch die Höhe der Lumineszenzausbeute nennenswert von der Anregungsenergie ab.

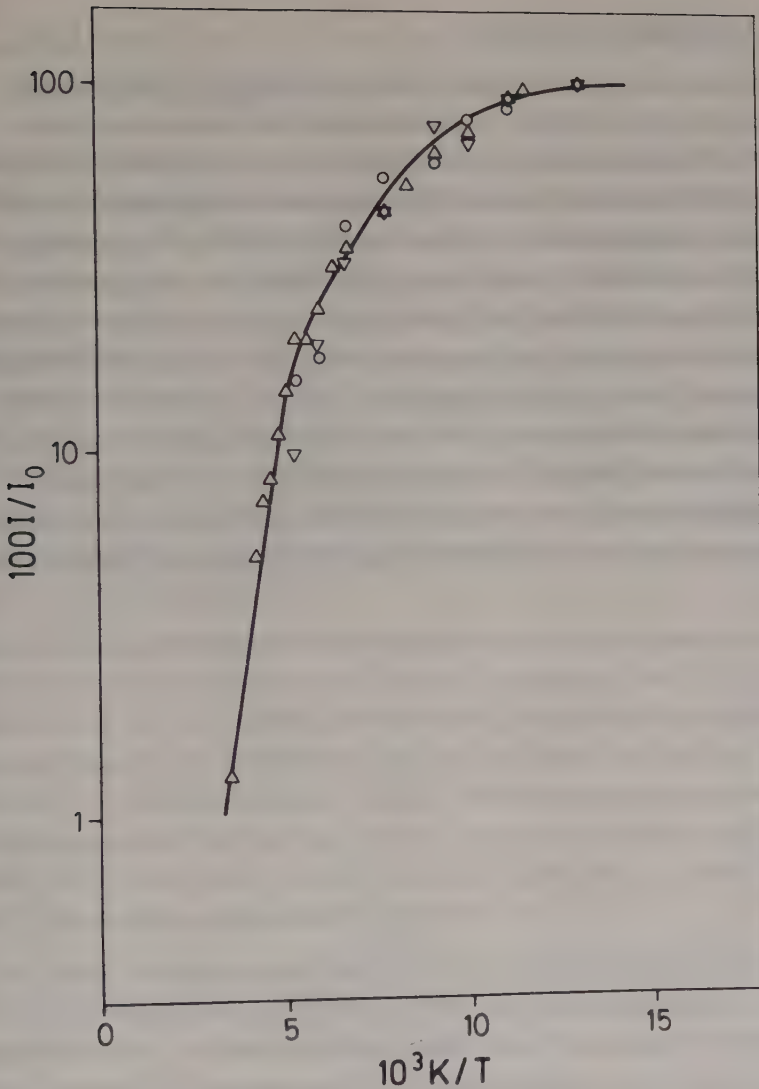


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Proben (normiert).
(∇ : $T_A = 170^\circ\text{C}$; o : Ar^+ implantiert, $T_A = 170^\circ\text{C}$; Δ : Ar^+ implantiert, $T_A = 300^\circ\text{C}$)

3.7. Zeitabhängige Lumineszenz

Handelt es sich bei der strahlenden Rekombination in Kristallen um Übergänge zwischen Störstellen, so liefert die Zeitabhängigkeit der Lumineszenz Informationen über ihre Lage und ihren räumlichen Abstand (Paarspektren). Wegen der hohen Dichte lokalisierter Zustände in der verbotenen Zone amorpher Halbleiter sind solche Übergänge bei der Lumineszenz des amorphen Siliziums sehr wahrscheinlich auch beteiligt. Deshalb wurde die Zeitabhängigkeit des Spektrums im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten untersucht. Mit dem hier verwendeten Laser konnten Pulse von 15 ns Dauer erzeugt werden. Regt man die Lumineszenz des amorphen Siliziums mit einem solchen Lichtpuls an, so findet man, daß die strahlende Rekombination innerhalb von etwa 30 ns abgeklungen ist. Wegen der geringen Empfindlichkeit der Verstärker konnte der Verlauf des Abklingens der Lumineszenz allerdings nicht genau verfolgt werden, doch aus den Messungen kann man schließen, daß die Lebensdauer der angeregten Ladungsträger etwa bei 30 ns liegt.

4. Diskussion

4.1. Lage und Form des Spektrums

In amorphen Halbleitern sind durch das Fehlen der Fernordnung die Bandkanten von Valenz- und Leitungsband nicht mehr genau definiert. Sie sind in die verbotene Zone hinein ausgeschmiert, so daß ein Gap in dem strengen Sinne wie im Kristall nicht mehr existiert [2, 3]. Die Zustandsdichte nimmt also im Vergleich zum Kristall an den Bandrändern nur allmählich ab und kann selbst in der Mitte der verbotenen Zone einen endlichen Wert haben. Um in einem solchen Fall das Auftreten eines Lumineszenzmaximums zu erklären, wurde von STERN et al. [4, 16] das sogenannte Rekombinationskantenmodell entwickelt. Im Rahmen dieses Modells thermalisieren die weit innerhalb der jeweiligen Bänder angeregten Elektronen und Löcher unter Emission von Phononen so weit in die Bandausläufer hinein, bis die Zustandsdichte so gering geworden ist, daß strahlende Rekombination wahrscheinlicher geworden ist als weitere Thermalisation.

Die Rekombinationswahrscheinlichkeit wird relativ zur Thermalisation mit abnehmender Zustandsdichte immer größer, denn die Ladungsträger können ja nur dann thermalisieren, wenn der Überlapp der Wellenfunktionen der einzelnen Zustände noch groß genug ist, der räumliche Abstand also einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Die beiden gegenläufigen Prozesse, Thermalisation und Rekombination, führen insgesamt zu einem Maximum in der Ladungsträgerverteilung an der sogenannten Rekombinationskante. Dies gilt für Löcher und Elektronen, und der strahlende Übergang findet zwischen den beiden Maxima statt.

Um strahlende Rekombination überhaupt beobachten zu können, darf nach diesem Modell die Zustandsdichte in der Mitte der verbotenen Zone einen kritischen Wert nicht überschreiten, da sonst die Ladungsträger bis zum Fermi-niveau thermalisieren und dort nichtstrahlend rekombinieren. Nimmt man an, daß der Radius der Wellenfunktionen der lokalisierten Zustände etwa $10 \text{ \AA}$ beträgt [2], läßt sich dieser Wert abschätzen und man erhält eine kritische Zustandsdichte von etwa 10^{19} cm^{-3} .

Bei dem hier untersuchten amorphen Silizium findet man das Hauptmaximum der Lumineszenz bei tiefen Temperaturen und bei guten Proben, d.h. solchen, die oberhalb von 140°C hergestellt wurden, bei 1,2 eV. Die Lumineszenzbande liegt also deutlich unterhalb der Absorptionskante, die sich bei etwa 1,6 eV befindet [9]. Dieser Wert stimmt recht gut mit der doppelten Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit überein (0,8 eV [21]). Außerdem lassen Dotierungsversuche an amorphem Silan-Si [22] darauf schließen, daß das Fermi-niveau sich in der Mitte der verbotenen Zone befindet, wenn es 0,8 eV unterhalb des Leitungsbandes liegt.

In Abbildung 15 ist nun auf der linken Seite die Lumineszenzausbeute und rechts die Absorptionskante [23] über der Energie aufgetragen. Leider war es nicht möglich, die Absorption bei Energien $\leq 1,65$ eV zu untersuchen. Die Schichtdicke betrug etwa $1\text{ }\mu\text{m}$, und damit sind Absorptionskonstanten $\alpha \leq 10^3\text{ cm}^{-1}$ wegen der auftretenden Interferenzen nicht mehr meßbar. Der gestrichelte Teil der Absorptionskurve wurde deshalb aus dem Photoleitungsspektrum gewonnen [24].

SPEAR et al. [9] ordnen diese Schulter Übergängen zwischen lokalisierten Zuständen am Fermi-niveau und dem Leitungsband zu.

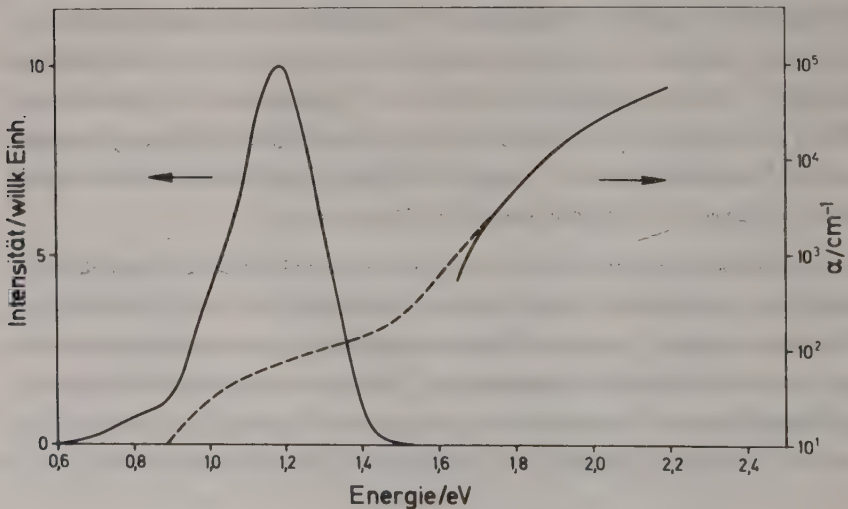


Abb. 15: Lumineszenzspektrum und Absorptionskante von amorphem Silizium.

Der energetische Abstand zwischen Absorptionskante und Lumineszenzbande läßt sich dadurch erklären, daß die strahlende Rekombination zwischen Zuständen unterhalb der Bandkanten von Valenz- und Leitungsband erfolgt. Der Unterschied in der Aktivierungsenergie von Leitfähigkeit und Thermokraft [21] spricht dafür, daß diese Zustände durch Bandfluktuationen zustande kommen [25] oder ihre Ursache in Polaroneffekten haben [26], es sich hier wohl nicht um Haftstellen handelt.

Die mit einer Energie von 1,9 eV angeregten Elektron-Loch-Paare thermalisieren bis zu einem Energieniveau innerhalb der Bandausläufer, von dem die strahlende Rekombination wahrscheinlicher ist als eine weitere Thermalisation [16].

Die asymmetrische Form der Spektren von Proben, die bei hohen Temperaturen hergestellt wurden, und die zusätzlichen Maxima, die bei Substrattemperaturen oberhalb von 140⁰C auftreten (siehe Abb.4) legen es nahe, zusätzliche Strukturen in der Zustandsdichteverteilung anzunehmen.

Abbildung 16 zeigt nun im oberen Teil ein Spektrum, das die drei Maxima deutlich erkennen läßt. Um die Lage dieser Maxima genauer bestimmen zu können, wurde die Lumineszenzkurve durch eine Summe von drei Gaußkurven angepaßt. Diese Anpassung wurde folgendermaßen durchgeführt: Es wurden zunächst drei Gaußkurven addiert, deren Lage und Halbwertsbreite grob aus der Meßkurve entnommen wurde. Die berechnete Kurve wurde dann mit der gemessenen verglichen und die Parameter Amplitude, Halbwertsbreite und auch die energetische Lage so lange variiert, bis das Quadrat der Differenz zur gemessenen Kurve minimal war [27]. Das so berechnete Spektrum ist im oberen Teil der Abbildung 16 gestrichelt dargestellt. Der untere Teil des Bildes zeigt nochmals die berechnete Kurve und die einzelnen Gaußkurven 1, 2 und 3, aus deren Summe sie besteht.

In Abbildung 17 ist eine solche Anpassung für das Spektrum einer Probe mit $T_S = 250^0C$ dargestellt. Der obere Teil des Bildes zeigt wiederum die gemessene Kurve (gestrichelt) und die berechnete Gaußkurve. Im unteren Teil des Bildes ist noch einmal das berechnete Spektrum dargestellt und zusätzlich die einzelnen Gaußkurven 1, 2 und 3, aus deren Summe es entsteht. Die Maxima dieser Kurven liegen bei 1,2 eV, 1,04 eV und 0,8 eV.

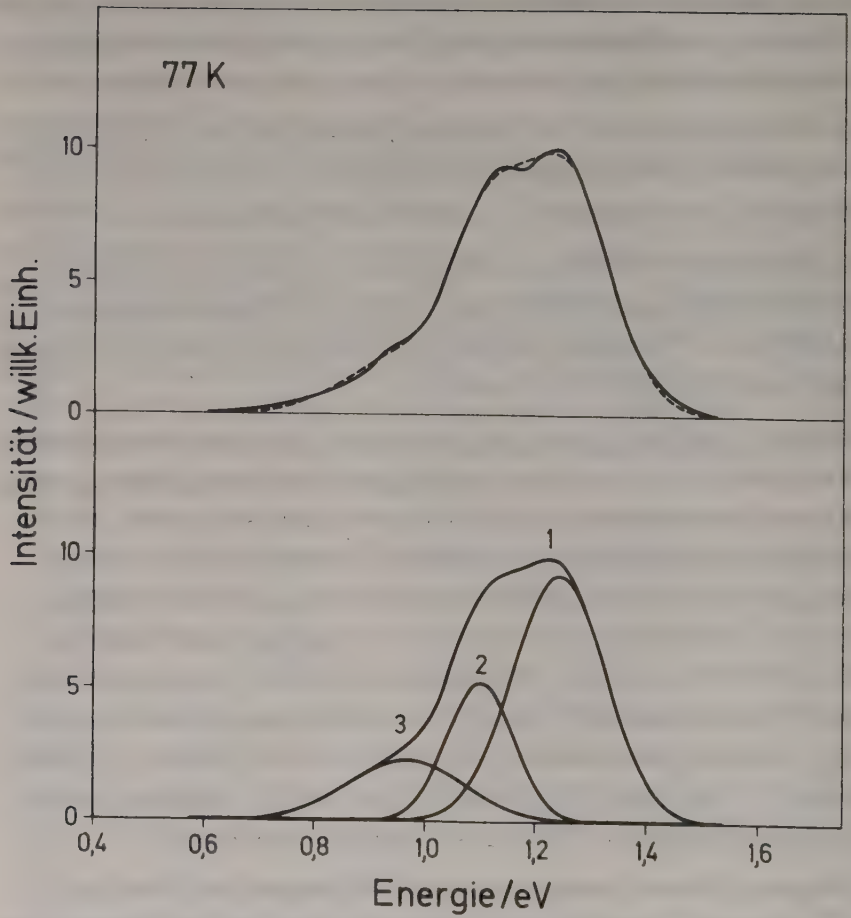


Abb. 16: Gemessenes Spektrum und seine Gaußkurvenanpassung.

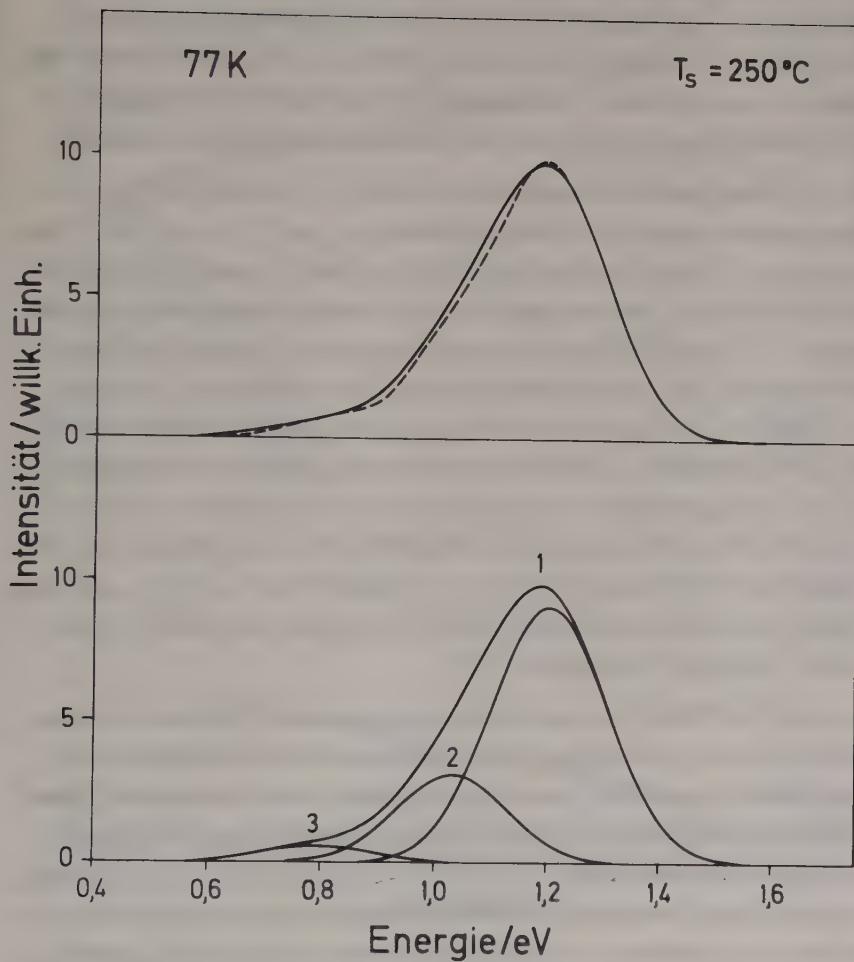


Abb. 17: Gemessenes Spektrum und seine Gaußkurvenanpassung.

Die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Spektren ist recht gut, obwohl auf der niederenergetischen Seite einige Abweichungen zu erkennen sind. Die Form der Lumineszenzbande wird aber durch die angepasste Gaußkurve gut wiedergegeben. Das beobachtete breite Lumineszenzspektrum besteht also aus drei strahlenden Übergängen, die in diesem Fall bei 1,2 eV, 1,04 eV und 0,8 eV liegen. Daraus läßt sich für amorphes Silizium ein Modell der Zustandsdichte in der verbotenen Zone herleiten, wie es in Abbildung 18 schematisch dargestellt ist.

Wie Messungen des Photoleitungsspektrums zeigen [9], beträgt der Abstand der Beweglichkeitskanten für Elektronen und Löcher, E_L und E_V , etwa 1,6 eV. Wenn man annimmt, daß das Matricelement für den optischen Übergang hier unabhängig von der Energie ist, deutet der steile Abfall der Absorptionskonstanten bei dieser Energie [23] darauf hin, daß die Zustandsdichte in der Umgebung von E_L und E_V stark abnimmt. Die strahlende Rekombination setzt erst bei etwa 1,4 eV ein, d.h. ungefähr 0,1 eV unterhalb der Bandkanten wird die Zustandsdichte so klein, daß es für die Elektron-Loch-Paare günstiger wird, strahlend zu rekombinieren als unter Phononenemission zu tieferen Energien zu thermalisieren. Nach dem oben beschriebenen Rekombinationskantenmodell ergibt sich ein Maximum in der Ladungsträgerverteilung unterhalb von E_L und oberhalb von E_V [4,16]. Der strahlende Übergang findet dann hauptsächlich zwischen diesen Maxima statt und führt zu dem Lumineszenzmaximum bei 1,2 eV.

Die beiden zusätzlichen Maxima in der Lumineszenzbande werden nun Übergängen zwischen den oben beschriebenen Rekombinationskanten und den Maxima in der Zustandsdichte zugeordnet. Dabei ist die Zuordnung dieser Strukturen zu den einzelnen Bändern willkürlich, da das Lumineszenzspektrum ja nur Informationen über Energiedifferenzen liefert. Es ist also vom Standpunkt der Lumineszenz aus durchaus möglich, daß beide Zustandsdichtemaxima zu einem Band gehören oder daß ihre Lage vertauscht ist. Die Position der Maxima wurde nun so gewählt, daß die resultierende Zustandsdichteverteilung qualitativ mit der übereinstimmt, die sich aus Messungen des Feldeffektes [10] und Untersuchungen von Thermokraft und Leitfähigkeit an amorphem Silizium [20] ergibt.

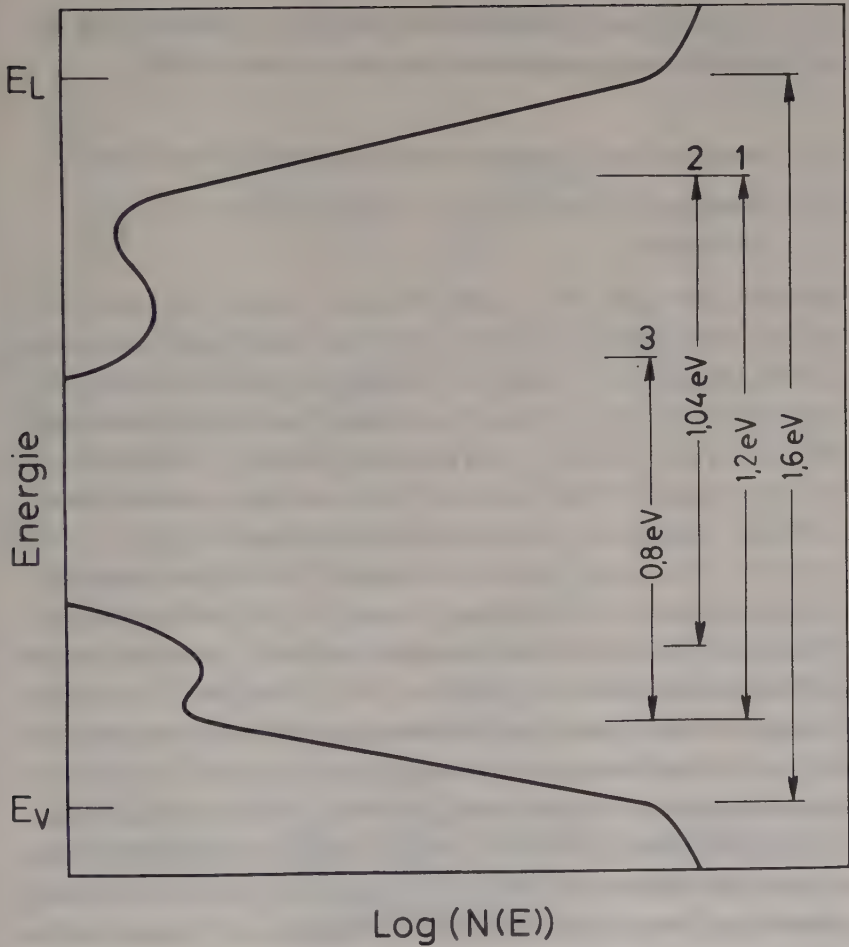


Abb. 18: Zustandsdichtemodell für amorphes Silizium, das bei $T_S > 200^\circ\text{C}$ hergestellt wurde.

Unter der Annahme, daß die Matricelemente für die strahlende Rekombination für alle drei Übergänge die gleichen sind, ist die Lumineszenzintensität ein Maß für die Dichte der beteiligten Zustände. Nun ist der Lumineszenzübergang 3 bei tiefen Temperaturen schwächer als der Übergang 2, und deshalb wurde die Höhe der beiden Zustandsdichtemaxima hier unterschiedlich gewählt.

4.2. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Vorgeschichte der Proben

4.2.1. Abhängigkeit des Spektrums von der Herstellungstemperatur und vom Tempern

Bei Proben, die bei etwa 170°C hergestellt wurden, ist schon im gemessenen Spektrum relativ deutlich zu erkennen, daß die Lumineszenzbande aus drei Maxima zusammengesetzt ist. Abbildung 19 zeigt nun die Gaußkurvenanpassung für das Spektrum einer solchen Probe. Hier ist wieder im oberen Teil das berechnete Spektrum und - gestrichelt - das gemessene dargestellt, während das untere Teilbild die berechnete Kurve und die drei Gaußkurven zeigt, aus deren Summe sie besteht. In diesem Fall liegen die einzelnen Übergänge bei 1,25 eV, 1,09 eV und 0,93 eV. Um die Differenzen in den Energien zwischen diesem Spektrum und dem zu erklären, das in Abbildung 17 gezeigt ist, ist in der Abbildung 20 die Zustandsdichte für beide Fälle schematisch dargestellt. Außerdem sind hier die Übergänge beider Spektren eingezeichnet. Wie aus Abbildung 19 zu ersehen ist, werden die beiden Maxima auf der niederenergetischen Seite der Bande größer, wenn die Substrattemperatur erniedrigt wird. Das bedeutet, daß die Zustandsdichtemaxima zugenommen haben. (Die Übergangsmatricelemente sind hier wie oben konstant angenommen.) Dadurch ist aber auch die Zustandsdichte im Bereich des exponentiellen Abfalls größer geworden, wie man in Abbildung 20 erkennen kann. Nach dem Rekombinationskantenmodell [4,16] können die Überschußladungsträger dann leichter in die Zustandsdichtemaxima hinein thermalisieren als bei dem in Abbildung 17 gezeigten Fall. Das führt dazu, daß auf der der Gapmitte zugewandten Seite der Verteilung der Überschußelektronen und -löcher Ladungsträger abfließen.

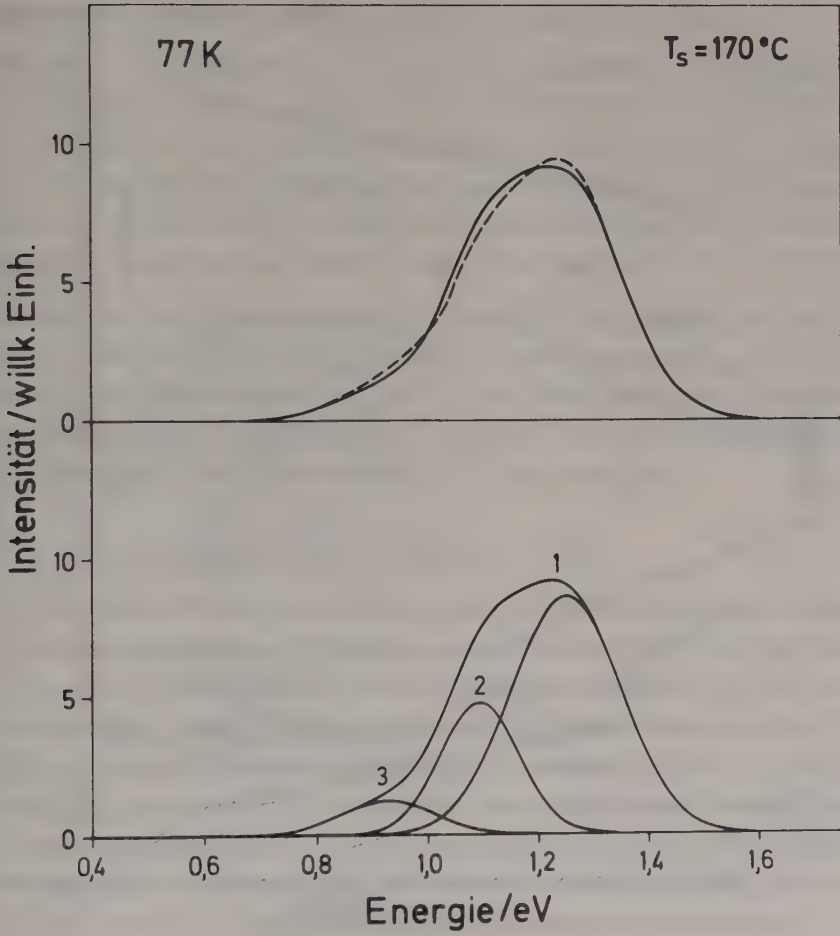


Abb.19: Gemessenes Spektrum und seine Gaußkurvenanpassung.

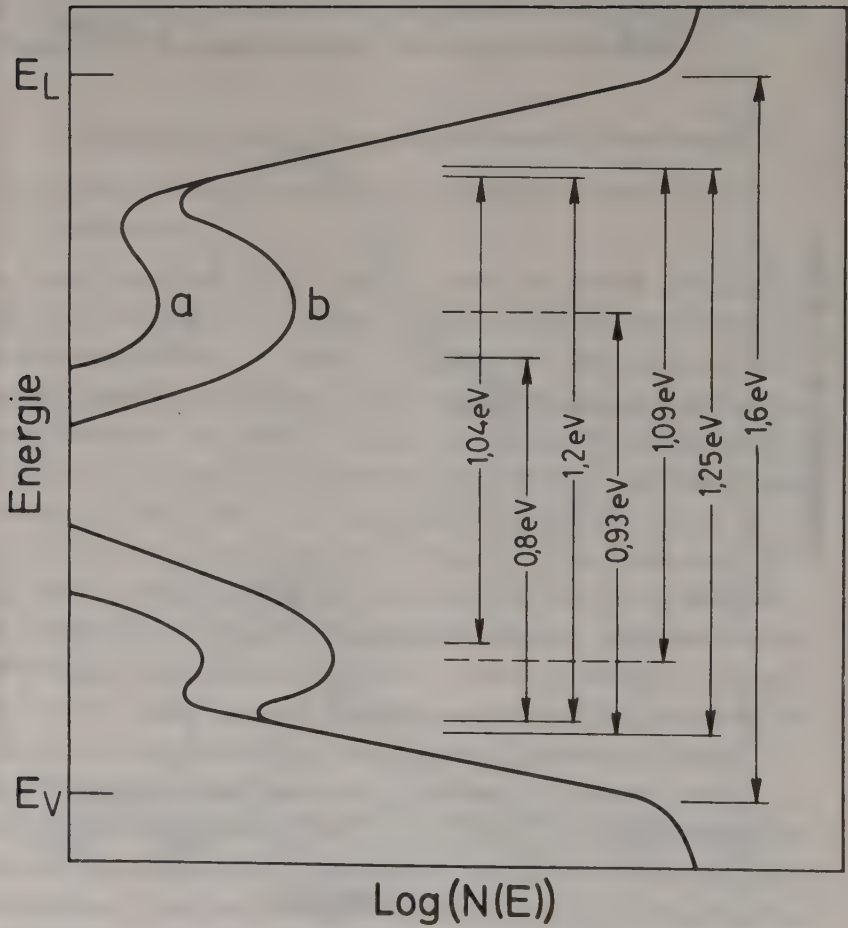


Abb. 20: Zustandsdichtemodell für amorphes Silizium.
(a): $T_S > 200^\circ\text{C}$; (b): $140^\circ\text{C} < T_S < 190^\circ\text{C}$)

Dadurch verschiebt sich der Schwerpunkt der Ladungsträgerverteilungen zu den Kanten E_L und E_V . Anfangs- und Endzustand des strahlenden Überganges sind dann weiter voneinander entfernt.

Werden die Proben bei noch tieferen Temperaturen hergestellt, so verschwindet der Übergang bei 1,25 eV (Abb.4). Die Zustandsdichte in den Maxima ist dann so groß geworden, daß strahlende Rekombination nur noch zwischen den Zustandsdichtemaxima und der gegenüberliegenden Bandkante stattfindet. Bei Substrattemperaturen unterhalb von 80°C werden diese Übergänge so breit, daß im Lumineszenzspektrum nur noch eine Bande bei etwa 1,0 eV erscheint.

Tempert man eine solche bei kleinen T_S hergestellte Probe, so erhält man zwar nicht so deutliche Strukturen im Spektrum wie in Abbildung 4, doch auch hier lassen sich drei Übergänge erkennen (Abb.7). Bei hohen Ausheiltemperaturen dominiert auch hier der Übergang bei 1,2 eV; durch das Tempern lassen sich also die Zustandsdichtemaxima in der verbotenen Zone stark erniedrigen.

4.2.2. Einfluß der Ionenimplantation auf das Spektrum

Bei den Proben, die mit Edelgasionen bestrahlt und dann getempert wurden, findet man praktisch das gleiche Verhalten des Lumineszenzspektrums. Auch hier verschwinden die Strukturen in der Lumineszenzbande mit steigendem T_A (Abb.11). Wie Abbildung 12 zeigt, bleibt das Spektrum nach dem Austempeln allerdings etwas zu kleineren Energien verschoben, und das Maximum bei 0,85 eV ist ebenfalls noch vorhanden. Die Ionenimplantation bewirkt also offenbar Änderungen im Verlauf der Zustandsdichte, die sich durch Tempern nicht wieder vollständig beseitigen lassen. Die Verschiebung des Lumineszenzmaximums zu kleineren Energien deutet darauf hin, daß die exponentiellen Bandausläufer flacher werden.

4.2.3. Einfluß von Herstellungstemperatur, Tempern und Ionenimplantation auf die Lumineszenzausbeute

Neben der Form des Spektrums ändert sich auch die Lumineszenzausbeute beträchtlich in Abhängigkeit von den Parametern Substrattemperatur und Ausheiltemperatur.

In der Abbildung 21 sind nun diese Zusammenhänge nochmals zusammen aufgetragen (vgl. Abb. 5, Abb. 8, Abb. 13). Teil A des Bildes zeigt die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Ausheiltemperatur nach der Implantation mit verschiedenen Ionen. Die Kurve 1 im Teilbild B beschreibt die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Substrattemperatur, während die Kurve 2 nochmals die Abhängigkeit der Lumineszenz vom Tempern nach der Implantation von Edelgasionen wiedergibt. Die Kurve 3 schließlich beschreibt das Temperverhalten eines amorphen Siliziumfilmes, der bei 30°C hergestellt wurde.

Allen Kurven ist gemeinsam, daß die Lumineszenzintensität zunächst sehr steil ansteigt, zum Teil um mehr als zwei Zehnerpotenzen. Das bedeutet aber, daß die nichtstrahlende Rekombination sehr schnell kleiner wird. Die Photoleitfähigkeit steigt mit wachsender Substrattemperatur ebenfalls sehr stark an [9], und beim Tempern nach der Ionenimplantation wird bei der Photoleitung ein ähnlicher Ausheilprozeß beobachtet wie bei der Lumineszenz [28]. Dies spricht insgesamt dafür, daß die Zustandsdichte $N(E)$ in der Mitte der verbotenen Zone abnimmt, wenn die Substrat- bzw. Tempertemperatur erhöht wird. Beim Tempern nach dem Beschuß mit Edelgasionen ist dies auch direkt an der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu erkennen, die zunächst auf Hopping am Fermi-niveau schließen läßt [28]. Diese relativ hohe Hoppingleitfähigkeit, die Folge einer hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau [2], verschwindet aber mit dem Tempern wieder. Außerdem zeigen Messungen der Elektronenspinresonanz, daß die Spindichte abnimmt, wenn die Proben nach der Implantation getempert werden. Dieses Spinsignal muß ebenfalls lokalisierten Zuständen in der verbotenen Zone zugeordnet werden [29].

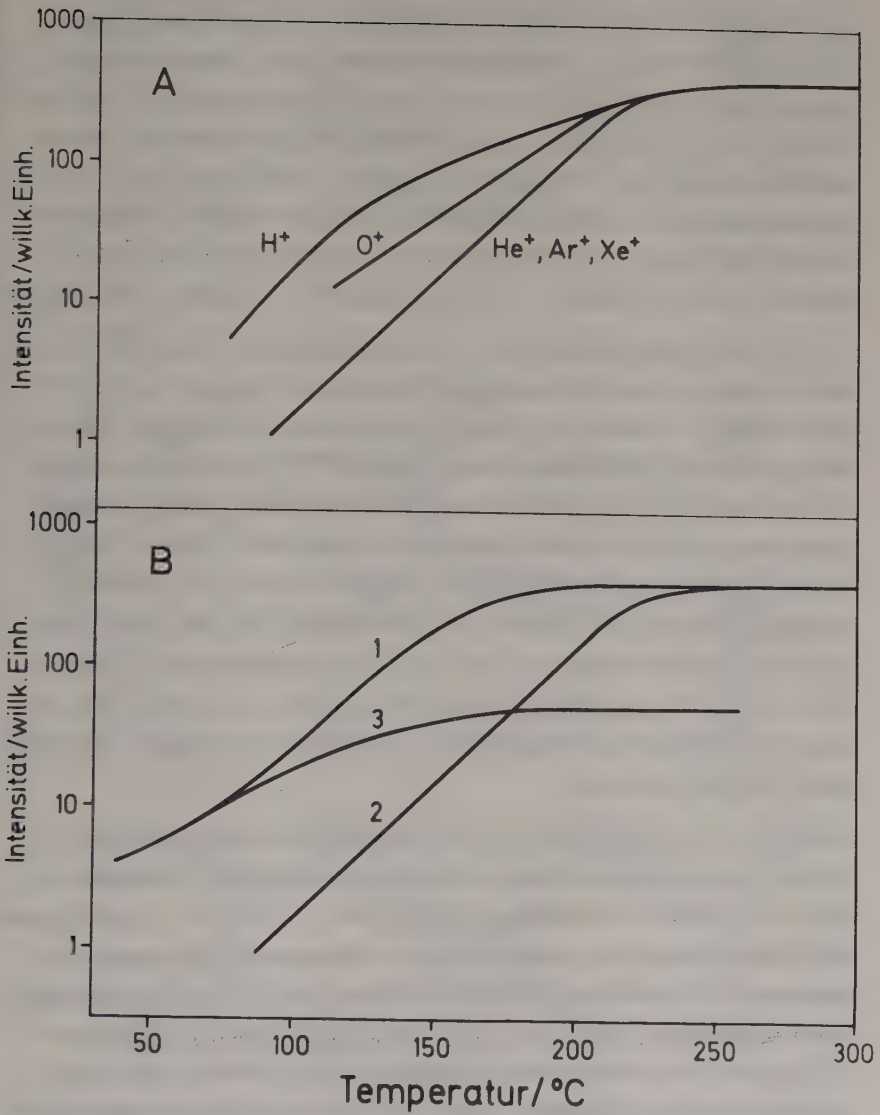


Abb. 21: A: Tempverhalten der Lumineszenzintensität nach Ionenimplantation.
 B: Abhängigkeit der Intensität von der Substrattemperatur (1);
 Tempverhalten nach der Implantation von Edelgasionen (2) und
 nach Herstellung bei 30°C (3).

In Abbildung 22 ist nun ein qualitatives Modell für das Verhalten der Zustandsdichte bei der Erhöhung der Substrattemperatur bzw. dem Tempern nach der Ionenimplantation dargestellt. Das hier gezeigte Zustandsdichtemodell wurde von BEYER et al. [30] entwickelt, um das Verhalten von Leitfähigkeit und Thermokraft beim Tempern nach Ionenbeschuß zu erklären. Hier sind A_1 und D_1 die Zustandsdichtemaxima, die für die Struktur im Lumineszenzspektrum verantwortlich sind (vgl. Abb.18). Auf die Bedeutung der Bezeichnungen sowie auf die Maxima A_2 und D_2 im Teilbild b wird in Abschnitt 4.2.4. ausführlich eingegangen.

Ist $N(E)$ in der Gapmitte relativ hoch, wie es die Teilbilder a und b der Abbildung 22 zeigen, so können die angeregten Elektron-Loch-Paare so weit ins Gap thermalisieren, bis sie nur noch einen geringen energetischen Abstand haben und dann ohne Emission von Photonen rekombinieren. Ob die hohe Zustandsdichte in der verbotenen Zone nun durch ein Anwachsen der Maxima A_1 und D_1 zustande kommt oder durch das Auftreten zusätzlicher Maxima wie in Teilbild b, kann auf Grund der vorliegenden Messungen nicht entschieden werden. Das Teilbild c zeigt nun im Rahmen dieses Modells die Zustandsdichte nach dem Erhöhen der Ausheil-bzw.Substrattemperatur. Hier ist die Zustandsdichte in der verbotenen Zone relativ zu den Bandkanten, die festgehalten wurden, abgesenkt. Dadurch wird die Thermalisationswahrscheinlichkeit geringer und die Intensität der strahlenden Übergänge nimmt zu.

Die Kurven 1 und 2 in Abbildung 21 B unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß beim Tempern nach der Ionenimplantation der Anstieg der Lumineszenzausbeute erst bei höheren Ausheiltemperaturen erfolgt. Das legt die Vermutung nahe, daß für das Ansteigen der Lumineszenz eine Verbesserung in der Struktur der Schichten verantwortlich ist. Da sich das Silizium bei der Zersetzung des Silan-Gases wahrscheinlich atomar auf der Unterlage niederschlägt, ist bei der Herstellung wohl die Oberflächenbeweglichkeit der Si-Atome dafür verantwortlich, wie gut freie Valenzen abgesättigt werden oder ob Leerstellen oder größere Hohlräume entstehen. Die Oberflächenbeweglichkeit nimmt mit der Temperatur zu [31], und so wird das Netzwerk umso weniger aufgebrochene Bindungen aufweisen, je höher die Substrattemperatur ist.

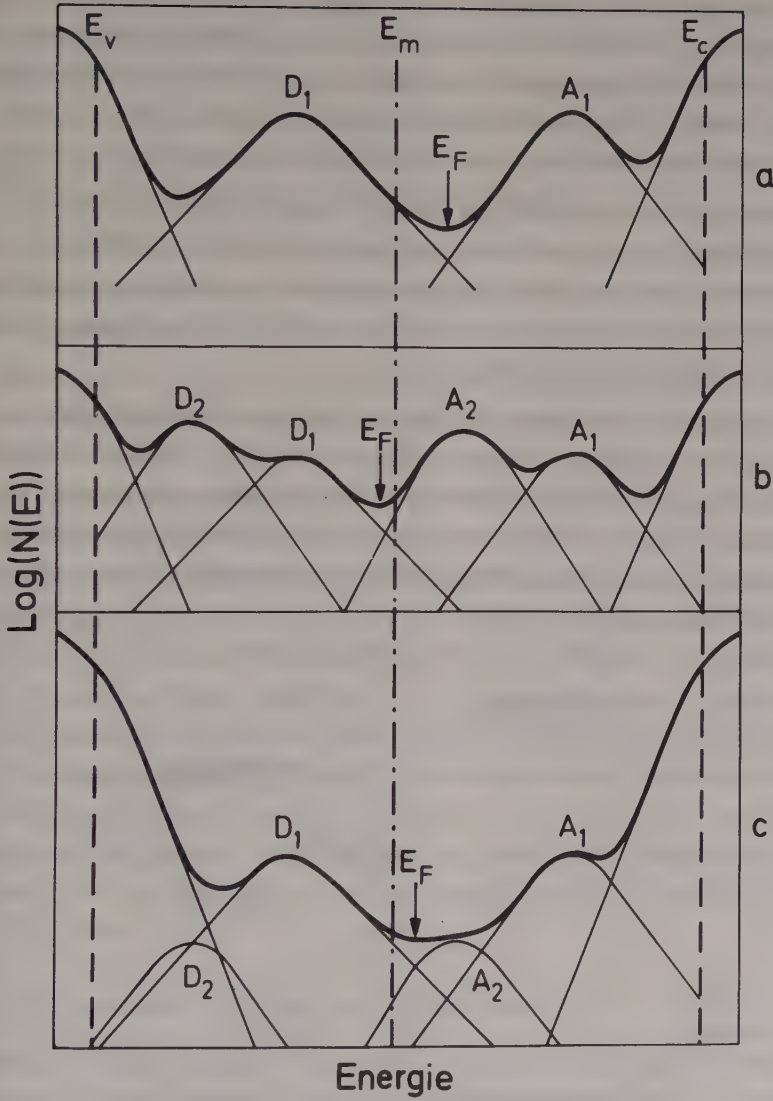


Abb. 22: Zustandsdichtemodell für amorphes Silizium. D_1, A_1 : Punktdefektniveaus; D_2, A_2 : Zustände, die auf innere Hohlräume zurückzuführen sind; E_F : Fermi-niveau.

Durch den Beschuß mit Edelgasionen wird dieses Netzwerk wieder zerstört. Um den Zustand vor dem Bestrahlen wieder zu erreichen, müssen unter Umständen eine Vielzahl von Bindungen wieder aufgebrochen werden oder Atome umarrangiert werden. Die dafür notwendige Energie muß thermisch zugeführt werden, und so läßt sich die Verschiebung der Kurve 2 zu höheren Temperaturen erklären.

Der andere Verlauf der Ausheilkurve nach der Implantation von O^+ Ionen (Abb. 21 A) hat seine Ursache wohl darin, daß Sauerstoff ein Gas ist, mit dem Silizium leicht reagiert. So werden viele Defektzustände unter Umständen schon durch chemische Reaktionen wieder beseitigt oder es kommt durch diese Reaktionen nicht zu einer so großen Zerstörung des Netzwerkes.

In Abbildung 23 sind die Niveaus der Bonding- und Antibondingzustände für eine Si-O- und eine Si-Si-Bindung schematisch dargestellt [32]. Wie diesem Bild zu entnehmen ist, liegen die Zustände der Si-O-Bindung außerhalb der Bonding-Antibonding-Aufspaltung der Si-Si-Bindung, die ja im Festkörper die verbotene Zone bildet. Sauerstoff in Si sättigt demnach freie Bindungen ab, ohne zusätzliche Zustände im Gap zu erzeugen.

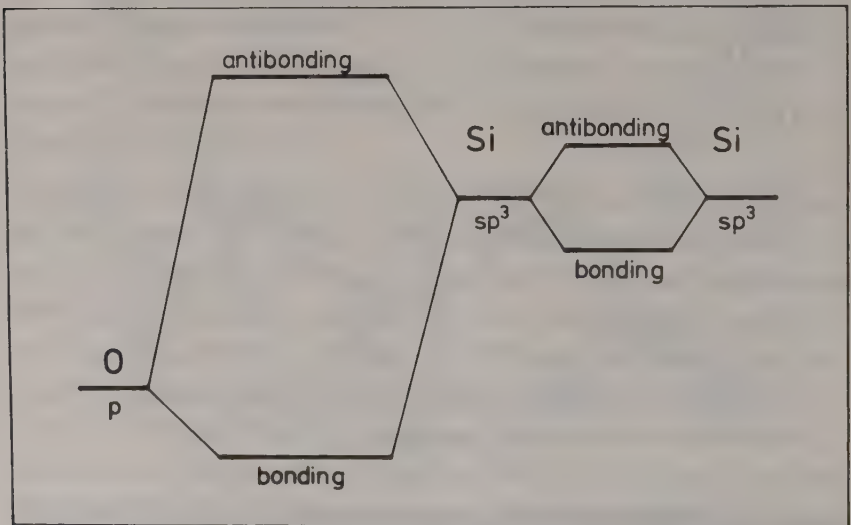


Abb. 23: Energieschema für Si-O- und Si-Si-Bindung.

Der verhältnismäßig steile Anstieg und der relativ frühe Einsatz der Temperkurve im Falle der Implantation von H^+ mag nun daran liegen, daß durch den Wasserstoff verhältnismäßig kleine Defekte in dem amorphen Netzwerk erzeugt werden. Wasserstoff kann aber andererseits auch eine chemische Verbindung mit Silizium eingehen, und dies kann wie im Falle des Sauerstoffs dafür verantwortlich sein, daß die Ausheilkurve so flach verläuft, bevor sie in die Sättigung mündet.

Es ist also offenbar möglich, die Rekombinationszentren, die durch die Bestrahlung erzeugt werden, wieder so weit zu beseitigen, daß sie auf die Lumineszenzausbeute keinen Einfluß mehr haben.

Tempert man allerdings eine Probe, die bei tiefen Temperaturen hergestellt wurde, so ist es nicht möglich, die Lumineszenzausbeute einer Probe mit hoher T_S zu erreichen.

Dabei ist der Ausheileffekt umso geringer, je tiefer die Substrattemperatur bei der Herstellung war (vgl. Abb.8). Das liegt wohl daran, daß der Anteil von großen Hohlräumen im Vergleich zu kleineren Fehlern wie Doppelleerstellen bei niedrigen Herstellungstemperaturen größer ist als bei hohen T_S . Diese Hohlräume wirken wahrscheinlich als Zentren für die nichtstrahlende Rekombination. Sie lassen sich durch Tempern nur schwer beseitigen [20], und eine relativ hohe Dichte dieser großen Hohlräume mag auch der Grund dafür sein, daß bei Siliziumschichten, die durch Aufdampfen hergestellt wurden, bisher keine strahlende Rekombination nachgewiesen werden konnte. Durch die Ionenimplantation werden offenbar nur kleinere Defekte erzeugt, die sich relativ leicht ausheilen lassen, denn selbst nach dem Beschuß mit Xe^+ -Ionen konnte die Lumineszenzausbeute vor der Bestrahlung wieder erreicht werden.

4.2.4. Ursachen für die Struktur in der Zustandsdichte

Die Maxima in der Zustandsdichteverteilung sind offensichtlich mit der Struktur der amorphen Schichten verknüpft. Dafür spricht die starke Abhängigkeit des Lumineszenzspektrums von der Substrattemperatur und der Ausheiltemperatur nach Ionenimplantation. Welchen Defekten nun diese zusätzlichen Zustände in der verbotenen Zone zugeordnet werden können, kann durch Lumineszenzmessungen allein nicht entschieden werden.

Wie in Abschnitt 4.2.3. gezeigt wurde, stimmt das Modell, das aus den Lumineszenzmessungen für die Zustandsdichte in der verbotenen Zone des amorphen Siliziums hergeleitet wurde, recht gut mit dem überein, das von BEYER et al. [30] aus Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen abgeleitet wurde (siehe Abb. 22). In diesem Bild bedeuten A_1 und D_1 Akzeptoren- bzw. Donatorenzustände, die den beiden Niveaus einer Doppelleerstelle zugeordnet werden, deren energetische Lage in kristallinen Silizium aus Photoleitungsmessungen bekannt ist [33, 34]. Berücksichtigt man die Änderung des Bandabstandes beim Übergang zur amorphen Phase, so stimmen diese Energien recht gut mit denen der hier gefundenen Maxima überein.

Wie schon in Abschnitt 4.2.3. gesagt wurde, entstehen bei niedrigen Herstellungstemperaturen bzw. bei der Ionenimplantation neben solchen Punktdefekten wie Doppelleerstellen auch größere Defekte. Die Maxima A_2 und D_2 in Abbildung 22 werden nun Oberflächenzuständen in solchen inneren Hohlräumen zugeordnet [30].

Bei der Ionenimplantation hängt der Anteil der großen Defekte sicherlich von der Größe der implantierten Ionen ab. So werden leichte Teilchen einen kleineren Anteil solcher Fehler verursachen als schwere. Das Lumineszenzspektrum zeigt aber nach dem Ionenbeschuss immer etwa die gleiche Anhängigkeit vom Tempern, unabhängig davon, welche Ionensorte verwendet wurde. Zudem ist diese Abhängigkeit etwa die gleiche wie bei der Erhöhung der Substrattemperatur (vgl. Abb. 4 und Abb. 11). Dies läßt vermuten, daß es die kleineren Defekte wie z.B. die Doppelleerstellen sind, die für die Zustandsdichtemaxima verantwortlich sind, die zu der Struktur im Lumineszenzspektrum führen.

Dies kann auch erklären, warum strahlende Übergänge zwischen den Maxima in der Zustandsdichte nicht beobachtet werden. Wie aus Abbildung 24 zu ersehen ist, hängt nämlich bei einer solchen Doppelleerstelle die Lage des Niveaus vom Besetzungszustand ab. So kann also eine Doppelleerstelle nicht gleichzeitig ein Elektron und ein Loch einfangen. Dadurch sind aber nur Lumineszenzübergänge zwischen diesem einen besetzten Niveau und dem gegenüberliegenden Bandrand möglich. Übergänge zwischen einer Doppelleerstelle, die ein Elektron eingefangen hat und einer benachbarten, die mit einem Loch besetzt ist, sind wegen der relativ geringen Dichte dieser Störstellen recht unwahrscheinlich.

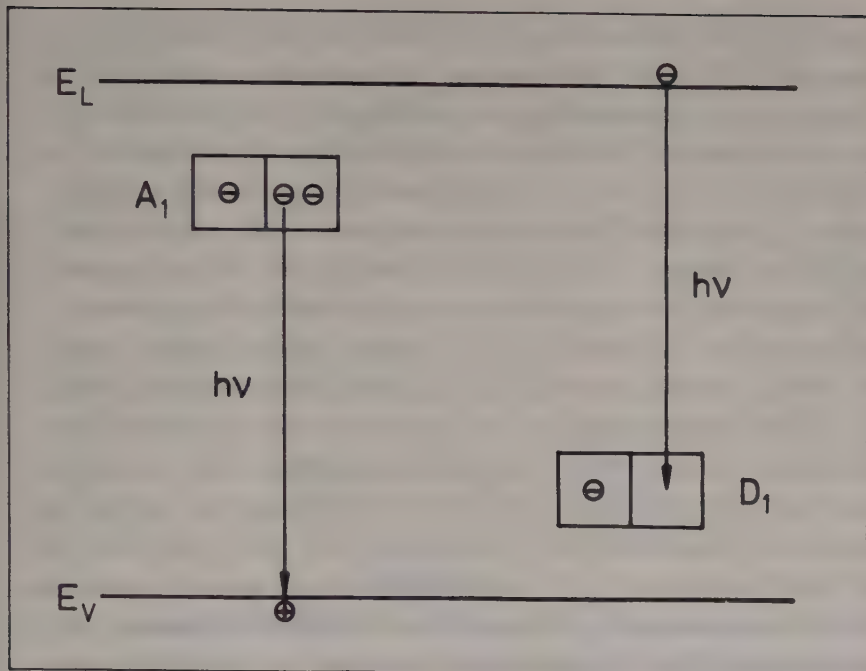


Abb. 24: Energieniveauschema für zwei verschieden besetzte Doppelleerstellen.

4.3. Lumineszenz und nichtstrahlende Rekombination

Wesentlich für die Deutung der Lumineszenz in amorphem Silizium ist ihre Temperaturabhängigkeit, deren Eigenschaften sich kurz in drei Punkten charakterisieren lassen:

- 1.) Die Lumineszenzausbeute ist bei Temperaturen unterhalb von etwa 80 K konstant.
- 2.) Bei höheren Temperaturen beginnt die Intensität abzufallen und zeigt oberhalb von 130 K ein aktiviertes Verhalten.
- 3.) Der Schwerpunkt der Lumineszenzbande verschiebt sich in diesem Temperaturbereich zu kleineren Energien.

Diese Punkte gelten erstaunlicherweise für alle Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. So hatten weder die Herstellungstemperatur noch das Tempern nach der Ionenimplantation, noch das Tempern bei einer bei tiefen Temperaturen hergestellten Probe einen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit (siehe Abschn. 3.4.2. und 3.5.). Wie in Abschnitt 4.2. gezeigt wurde, beeinflussen alle diese äußeren Parameter die Zustandsdichte in der verbotenen Zone des amorphen Siliziums. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz nicht von der Zustandsdichte abhängt. Photoleitungsmessungen von SPEAR et al. [12] zeigen ein ähnliches Ergebnis. Obwohl die Größe des Photostromes relativ stark von der Herstellungstemperatur abhängt [9], ist die Temperaturabhängigkeit des Photostromes kaum verschieden, wenn die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. Die Temperaturabhängigkeit der Photoleitung wird auf die der Driftbeweglichkeit der Überschußladungsträger in den Bandausläufern zurückgeführt [12]. Das bedeutet aber, daß die Photoleitungsausbeute $\eta_{ph} \cdot \tau$ (Quantenausbeute $\times$ Lebensdauer) in dem untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant ist. Wie Feldeffektmessungen [10] außerdem zeigen, hängt die Zustandsdichte in der Nähe der Bandränder nur wenig von der Präparation der Proben ab, damit ist aber auch die Temperaturabhängigkeit der Driftbeweglichkeit der Ladungsträger in diesen Zuständen nahezu unabhängig von der Vorgeschichte.

In Abbildung 25 ist nun neben der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz die des Photostromes aufgetragen. Bemerkenswert ist hier vor allem, daß trotz der konstanten, temperaturunabhängigen Ausbeute der Photoleitung die Lumineszenz bei hohen Temperaturen stark abfällt.

Im folgenden soll zunächst versucht werden, die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute, besonders aber ihren exponentiellen Abfall, mit Hilfe eines einfachen Modells zu erklären. Dafür bietet sich als einfachste Möglichkeit die bimolekulare Rekombination an. MOTT, DAVIS und STREET [35] haben diese Modellvorstellung auf die Rekombination im amorphen Silizium angewendet, und dieses Modell wird zunächst im Abschnitt 4.3.1. diskutiert. Es zeigt sich dabei allerdings, daß Widersprüche zu Ergebnissen der Lumineszenzuntersuchungen

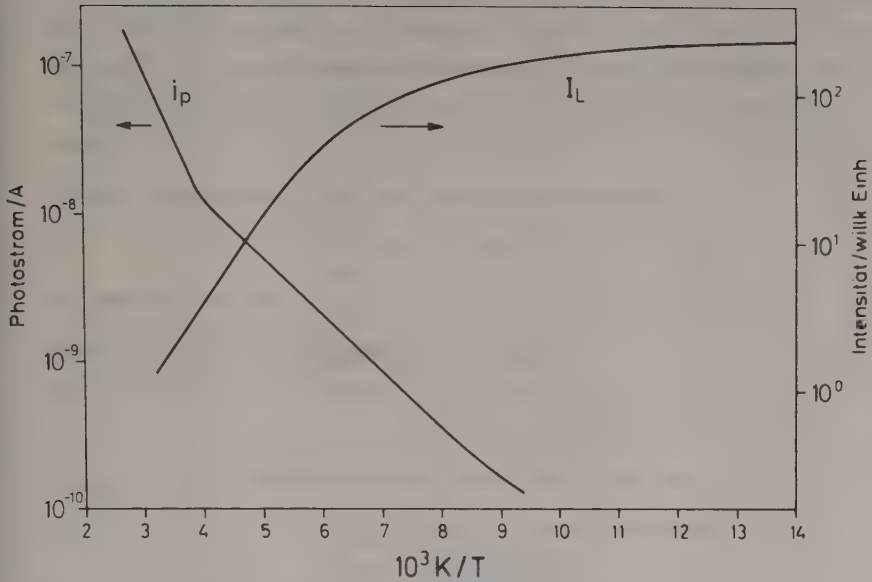


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit des Photostromes i_p und der Lumineszenzintensität I_L .

auftreten. Deshalb wurde von uns ein Modell für die strahlende Rekombination entwickelt, das auf der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den angeregten Elektronen und Löchern beruht. Dieses Modell wird dann in Abschnitt 4.3.2. vorgestellt.

4.3.1. Bimolekulare Rekombination

MOTT et al. [35] benutzen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Photoleitung und Lumineszenz in amorphem Silizium ein Modell, wie es in Abbildung 26 schematisch dargestellt ist. E_L und E_V sind hier die Beweglichkeitskanten für Elektronen bzw. Löcher, E_A und E_B die Energieniveaus, zwischen denen strahlende Rekombination erfolgt. In dem Energiebereich zwischen E_L und E_A bzw. E_V und E_B bewegen sich die Ladungsträger mit Hoppinggeschwindigkeiten $v_{e,h}$, für die gilt:

$$v_e = v_{ph} a \exp(-w_e/kT) ; \quad v_h = v_{ph} b \exp(-w_h/kT) .$$

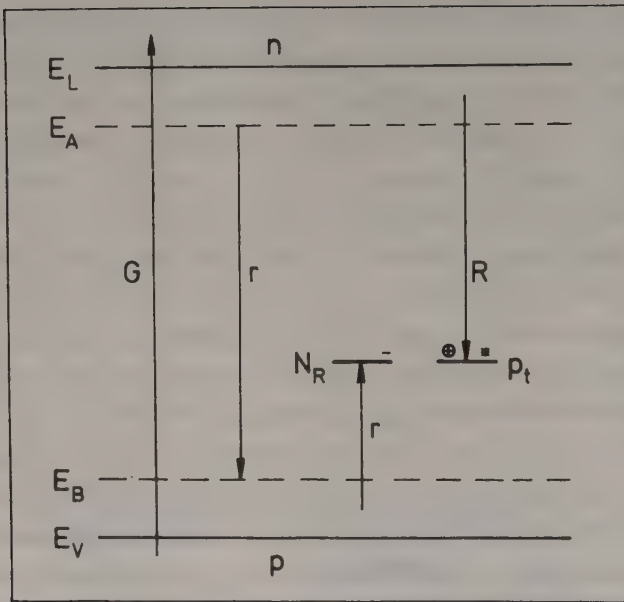


Abb. 26: Energieniveauschema für bimolekulare Rekombination.

$w_{e,h}$ sind Aktivierungsenergien der Hoppinggeschwindigkeiten $v_{e,h}$, p und n die Konzentrationen der freien Löcher und Elektronen. N_R sei die Dichte der Rekombinationszentren. Nach MOTT et al. [35] haben diese Zustände Akzeptorcharakter, sind also negativ geladen, wenn sie leer sind und neutral, wenn sie ein Loch eingefangen haben. p_t schließlich ist die Konzentration der eingefangenen Löcher.

Wegen des Akzeptorcharakters der Haftstellen mit der Dichte N_R gehen die Autoren [35] davon aus, daß sowohl die strahlende Rekombination eines freien Loches mit einem freien Elektron als auch der Einfang eines Loches in das geladene Zentrum den gleichen Wirkungsquerschnitt r haben. R ist hier der (kleinere) Wirkungsquerschnitt für den Einfang eines Elektrons in die neutrale Haftstelle, die mit einem Loch besetzt ist.

Obwohl der Wasserstoffgehalt der amorphen Si-Schichten mit wachsender Substrattemperatur abnimmt [18] (vgl. Abschn. 3.5.) und bei $T_S > 200^\circ\text{C}$ sehr gering

zu sein scheint [36], kann man die Möglichkeit nicht ausschließen, daß auch solche Proben einen gewissen Rest Wasserstoff enthalten. MOTT et al. [35] nehmen nun an, daß der nichtstrahlende Übergang in dem hier vorgestellten Modell mit Hilfe der Schwingungsenergie der Si-H-Bande geschieht, die etwa 0,25 eV beträgt [37].

Für die Generationsrate G gilt dann im stationären Zustand:

$$G = v_e n (Rp_t + rp) \quad (1)$$

oder im Falle der Löcher: $G = v_h p r (N_R - p_t + n) \quad (2)$

Für die Quantenausbeute der Lumineszenz gilt dann:

$$\eta = \frac{I_L}{G} = \frac{rp}{rp + Rp_t}$$

Daraus folgt für hohe Temperaturen ($\eta \ll 1$) mit (1) und (2) und

$$n = p + p_t;$$

$$1/\eta = \frac{v_h^2 N_R^2 R r}{v_e G (r - R)} \quad (3)$$

η steigt also mit abnehmender Temperatur an mit einer Aktivierungsenergie $w = 2w_h - w_e$, da v_e und v_h in (3) temperaturabhängig sind. MOTT et al. setzen für $w_e \approx 0,1$ eV und erhalten damit aus der beobachteten Aktivierungsenergie $w = 0,13$ eV: $w_h = 0,11$ eV.

Bei tiefen Temperaturen erhält man nach diesem Modell $1/\eta \approx 1$, und eine Abschätzung mit [35] $G = 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $v_{ph} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $a = b = 10^{-7} \text{ cm}$, $N_R = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, und $R = 10^{-15} \text{ cm}^2$ ergibt, da $R \ll r$, daß der Übergang zwischen dem aktivierten Verlauf der Quantenausbeute und ihrem konstanten Wert bei etwa 70 K erfolgt. Das stimmt recht gut mit der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz überein.

Wie Gleichung (3) allerdings zeigt, hängt der Einsatzzpunkt des temperaturaktivierten Verhaltens der Lumineszenzausbeute von N_R^2 ab, und zwar sollte sich der Übergang zu tieferen Temperaturen verschieben, wenn die Dichte der Rekombinationszentren N_R größer wird. Rechnet man diese Verschiebung mit Hilfe der oben

angegebenen Werte für N_R aus, so findet man, daß sich der Einsatzpunkt des aktivierte Bereiches um 10 K verschiebt, wenn N_R um eine Zehnerpotenz wächst. In dem hier untersuchten Temperaturbereich bedeutet eine Temperaturverschiebung um 10 K in der $1/T$ -Auftragung schon eine deutliche Verschiebung. Dies wurde aber bei den Lumineszenzmessungen nicht gefunden (vgl. Abb. 10 und Abb. 14).

Nach Gleichung (3) gilt bei festgehaltenem N_R

$$\eta = \text{const. } G$$

Mit $I_L = \eta G$ folgt daraus:

$$I_L = \text{const. } G^2$$

Die Lumineszenzintensität hängt danach also vom Quadrat der Anregungsintensität ab. Eine solche Abhängigkeit wurde aber nicht gefunden. Auch bei hohen Temperaturen hängt die Lumineszenzausbeute linear von der Laserintensität ab (vgl. Abschn. 3.4.2.).

Insgesamt ergeben sich also zwischen dem hier vorgestellten Modell und den Ergebnissen der Lumineszenzuntersuchungen folgende Widersprüche:

- 1.) Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute hängt nicht von der Vorgeschichte der Proben ab.
- 2.) Die Lumineszenzintensität ist bei allen Temperaturen proportional zur Anregungsintensität.

Hinzu kommt, daß nach dem Modell der bimolekularen Rekombination die Lebensdauern für Photoleitung und Lumineszenz von gleicher Größenordnung sein sollten. Dies wird aber experimentell nicht gefunden. Die Lebensdauer der Lumineszenz beträgt etwa 30 ns, während die Photoleitungslebensdauer einen Wert von etwa 2 ms hat [9].

4.3.2. Exzitonenmodell

Für die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Temperatur ist offensichtlich ein Prozeß verantwortlich, der unabhängig von der Lage und Dichte lokalisierter Zustände ist. Das wird aus Abbildung 27 deutlich, wo die Temperaturabhängigkeit der Intensität der einzelnen Übergänge 1, 2 und 3 (vgl. Abb.16) dargestellt ist, die zusammen die Lumineszenzbande bilden. Die Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität ist hier gestrichelt eingezeichnet. Die einzelnen Intensitäten wurden wie in 4.1. durch eine Gaußkurvenanpassung gewonnen. Diese Anpassung war aber bei tiefen Temperaturen für das Maximum 3 recht ungenau, und deshalb wurden diese Werte erst oberhalb 100 K verwendet. Wie man sieht, zeigen alle drei Kurven etwa den gleichen Verlauf. Sie überschneiden sich zwischen 160 K und 180 K, doch sie münden schließlich bei hohen Temperaturen in Geraden ein, die alle die gleiche Neigung haben.

Um dieses Verhalten zu erklären und außerdem die oben gefundenen Widersprüche aufzulösen, wurde von uns ein Modell entwickelt, das davon ausgeht, daß zwischen den angeregten Elektronen und Löchern nach der Anregung eine enge Korrelation bestehen bleibt, die auf der Coulomb-Wechselwirkung beruht. Die elektrostatische Korrelation bleibt in diesem Fall auch dann erhalten, wenn sich Elektron und Loch in lokalisierten Zuständen in der Nähe der Bandränder befinden, da es sich ja bei diesen Zuständen ursprünglich um Bandzustände handelt, die durch das Fehlen der Fernordnung zu lokalisierten Zuständen werden [2], dabei aber den Ladungscharakter von Bandzuständen behalten.

Für eine enge Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch spricht auch das Ergebnis, daß die Lebensdauer der Lumineszenz mit 30 ns wesentlich kürzer ist als die der Photoleitung, die etwa 1 ms beträgt [9]. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Lebensdauer der strahlenden Rekombination bei 77 K bestimmt wurde und die der Photoleitung bei 300 K. Da die Temperaturabhängigkeit der Photoleitung aber hauptsächlich auf die der Driftbeweglichkeit zurückzuführen ist, ist $\eta_{ph} \cdot \tau \approx \text{const.}$ [12], die Lebensdauer τ wird sich also zwischen Zimmertemperatur und 77 K kaum ändern, da die Quantenausbeute der Photoleitung η_{ph} hier nicht von der Temperatur abhängt.

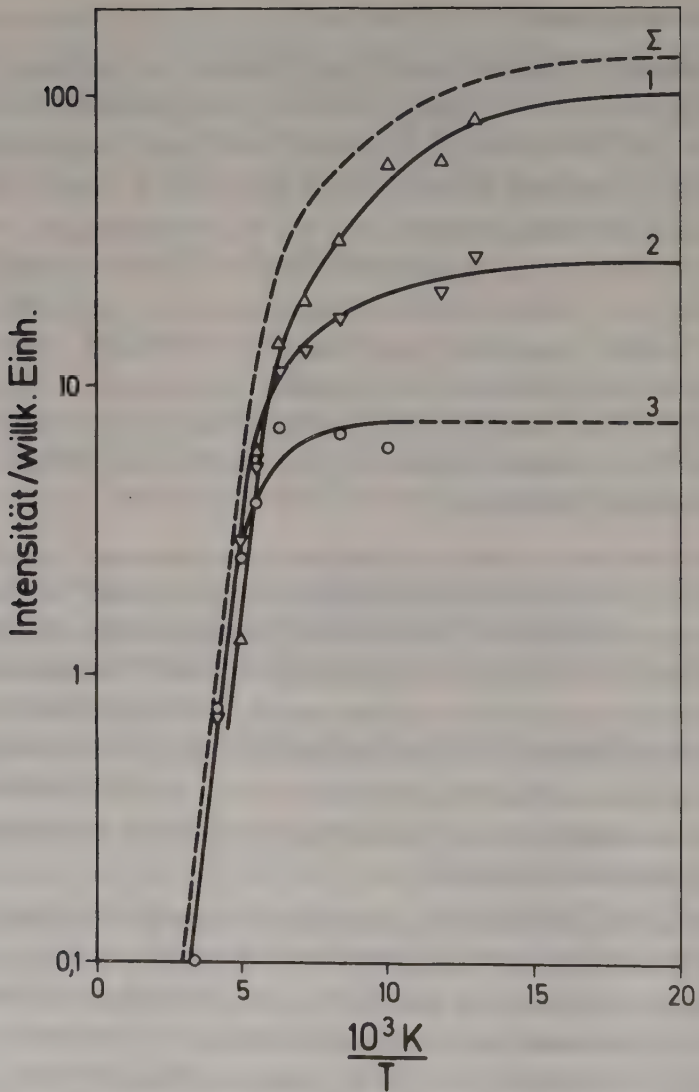


Abb. 27: Temperaturabhängigkeit der Maxima 1, 2 und 3, die zusammen die Lumineszenzbande bilden.

Nach der Anregung mit einer Energie von 1,9 eV haben die Ladungsträger bei einem Bandabstand von 1,6 eV eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} = 0,3 \text{ eV}$. Dadurch können sich die Ladungsträger voneinander entfernen, während sie thermalisieren, und zwar um die Strecke $s = \sqrt{Dt}$, wobei D die Diffusionskonstante und t die Thermalisationszeit ist [38]. Bei der Thermalisation verlieren die Ladungsträger Energie durch Phononenemission. Die Rate, mit der dies geschieht, sei p . Dann gilt für die Thermalisationszeit $t = E_{\text{kin}}/p$. In amorphen Halbleitern ist nun die Impulserhaltung bei inelastischen Stößen aufgehoben, und für die Phononenemissionsrate kann man schreiben $p = h \nu_{\text{ph}}^2$, wobei ν_{ph} die Frequenz des höchsten optischen Phonons ist [38]. Mit $D = \mu kT/e$ und einer Beweglichkeit $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [11] erhält man $s = 12 \text{ \AA}$. Die angeregten Elektron-Loch-Paare haben also trotz ihrer hohen kinetischen Energie auch nach der Thermalisation einen relativ kleinen Abstand voneinander.

Durch die Coulomb-Wechselwirkung bleiben die angeregten Ladungsträger auch danach noch nahe beieinander und rekombinieren mit Zeitkonstanten, die optischen Übergängen entsprechen. Dabei sind die hier beobachteten Zeiten durchaus mit Zeiten zu vergleichen, die man bei Kristallen findet [1].

In Abbildung 28 ist nun schematisch dargestellt, wie sich die elektrostatische Wechselwirkung auf die Energie von Elektron und Loch auswirkt. Wie Photoleitungsmessungen [9] und Messungen der Driftbeweglichkeit [11,39] zeigen, werden die Löcher unmittelbar nach der Anregung in Haftstellen eingefangen und sind kaum beweglich. Deshalb wurde in dieser Darstellung die Energie des Loches festgehalten und die Energie des Elektrons darauf bezogen.

Das Elektron befindet sich ebenfalls in lokalisierten Zuständen dicht unterhalb des Leitungsbandes. Am Ort des Elektrons sind nun diese Zustände und damit auch die Bandkante durch die Coulombkräfte abgesenkt. Die strahlende Rekombination erfolgt dann zwischen dem Elektron in der so entstandenen Potentialmulde und dem Loch, in dessen Coulombfeld es sich befindet. Es handelt sich hier also um eine Art Exziton, ähnlich wie es im Fall des amorphen Selen von DAVIS [38] angenommen wurde. Erhöht man die Temperatur, so wächst die Wahrscheinlichkeit für das Elektron, den Potentialtopf zu verlassen. Geschieht dies, bevor die Rekombination

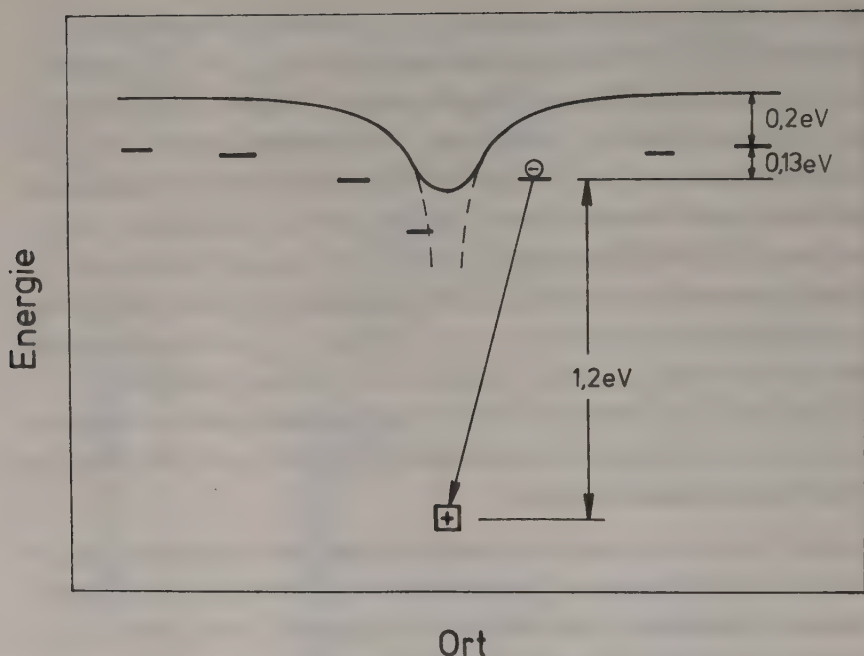


Abb.28: Potentielle Energie eines Elektrons im Feld eines lokalisierten Loches.

erfolgt ist, so kann das Elektron zur Photoleitung beitragen, bis es schließlich durch einen anderen nichtstrahlenden Prozeß rekombiniert. Da durch die Anregung nur ein geringer Prozentsatz der lokalisierten Zustände besetzt wird ($G \tau \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mit $G = 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\tau = 30 \text{ ns}$), ist es nicht wahrscheinlich, daß ein Elektron ein zweites Mal eine ähnliche Konfiguration wie die hier beschriebene findet, bevor es nichtstrahlend rekombiniert. Sobald das Elektron den Potentialtopf also verlassen hat, trägt es zur Lumineszenz nicht mehr bei. Dieser Prozeß ist unabhängig von der Dichte der lokalisierten Zustände.

Dies gilt nun für jeden der drei Lumineszenzübergänge, die im amorphen Silizium gefunden wurden (vgl. Abb.18). Wie Abbildung 27 zeigt, sind die Aktivierungsenergien aller drei Übergänge bei hohen Temperaturen gleich; die Energie, mit der das Elektron an das Loch gebunden ist, ist also für jeden Übergang etwa die gleiche.

Für die einzelnen Übergänge ergibt sich dann in diesem Modell das folgende Bild: Bei den Übergängen 1 und 2 in Abbildung 18 befindet sich wie in Abbildung 28 das Loch in einer relativ tiefen Haftstelle, und die Energie des Elektrons wird durch die Coulomb-Wechselwirkung abgesenkt. Bei dem Übergang 3 ist es dann umgekehrt, hier befindet sich das Elektron in einer tiefen Haftstelle und die Energie des Loches wird abgesenkt.

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute eines jeden dieser Übergänge kann man durch das folgende monomolekulare Rekombinationsmodell beschreiben.

n_x sei die Dichte der angeregten Exzitonen, r_s der Koeffizient für die strahlende Rekombination, r_D der für die nichtstrahlende Rekombination und G die Generationsrate. Dann gilt:

$$G = r_s n_x + r_D n_x \quad (4)$$

Bei hohen Temperaturen fällt die Lumineszenzintensität exponentiell ab, der Koeffizient r_D läßt sich also schreiben: $r_D = d \exp(-\Delta E/kT)$. In diesem Modell bedeutet ΔE die mittlere Bindungsenergie der Exzitonen. d ist der Koeffizient für die Trennung der Ladungsträgerpaare durch Diffusion.

Daraus ergibt sich:

$$n_x = \frac{G}{r_s + d \exp(-\Delta E/kT)} \quad (5)$$

Für die Lumineszenzintensität gilt $I_L = r_s n_x$, damit wird aus (5)

$$I_L = \frac{G}{1 + \frac{d}{r_s} \exp(-\Delta E/kT)}$$

Damit folgt für die Quantenausbeute $\eta = I_L/G$:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{d}{r_s} \exp(-\Delta E/kT)} \quad (6)$$

Für tiefe Temperaturen folgt daraus

$$\eta \approx 1 \quad (7a)$$

und für große Temperaturen

$$\eta \approx \frac{r_s}{d} \exp(\Delta E/kT) \quad (7b)$$

Gleichung (6) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Intensität der drei Lumineszenzübergänge qualitativ recht gut, doch die drei Kurven in Abbildung 27 zeigen auch einige Abweichungen von einem Kurvenverlauf wie er durch (6) beschrieben wird.

So ist der Übergang zwischen dem aktivierten Verlauf der Kurven und dem Bereich, wo sie annähernd konstant sind, wesentlich weicher als nach (6) zu erwarten ist. Dies macht sich besonders bei der Kurve 1 bemerkbar, die die Temperaturabhängigkeit des Lumineszenzmaximums bei der höchsten Energie beschreibt. Die Energieabsenkung des Elektrons hängt ja nach dem Coulomb-Gesetz
$$E = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 r}$$
 vom Abstand zwischen Elektron und Loch ab. Der Lumineszenzübergang 1 erfolgt aber zwischen Zuständen, die relativ dicht an den Bandrändern liegen, also noch ziemlich ausgedehnt sind. Die Coulomb-Absenkung des Elektrons wird sich also über einen gewissen Energiebereich erstrecken. Das führt dann zu einer allmählichen Abnahme der Intensität dieses Überganges, da bei tiefen Temperaturen schon die Elektronen, die nur schwach an die jeweiligen Löcher gebunden sind, aus dieser Bindung befreit werden und damit nicht mehr zur strahlenden Rekombination beitragen.

Wegen der endlichen Zustandsdichte an den Bandrändern kann der Abstand zwischen Elektron und Loch nicht beliebig klein werden. Damit erreicht aber auch die Energieabsenkung einen Grenzwert, der nach dem Coulomb-Gesetz dem kleinstmöglichen Abstand entspricht. Diese maximale Energieabsenkung sieht man als Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen.

Nimmt man für die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 10$ an, so bedeutet eine Aktivierungsenergie von 0,13 eV, daß die Zustände, in denen sich Elektron und Loch vor der Rekombination befinden, einen minimalen Abstand von etwa 10 Å haben. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem überein, der sich oben aus der Berücksichtigung der Diffusion über den Abstand der Ladungsträger nach der Thermalisation ergibt. Der Einsatzpunkt der aktivierten Temperaturabhängigkeit liegt für die drei Übergänge bei verschiedenen Temperaturen. Oberhalb von etwa 80 K ändert sich dadurch die relative Höhe der einzelnen Lumineszenzmaxima. Das führt aber zu einer Verschiebung des Schwerpunktes der gesamten Lumineszenzbande zu kleineren

Energien, wie sie experimentell beobachtet wurde (vgl. Abb.9).

Da die Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen für alle drei Kurven gleich ist, hängt nach Gleichung (6) der Übergang zwischen dem aktivierten Teil der Kurve und jenem, wo die Intensität etwa konstant ist, nur von dem Verhältnis r_s/d ab. Geht man davon aus, daß die Konstante r_s für jeden der drei Übergänge den gleichen Wert hat, so hängt der Einsatz der aktivierten Temperaturabhängigkeit von der Konstanten d ab, die ein Maß dafür ist, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Exziton im Sinne des hier vorgestellten Modells unabhängig von Temperatureffekten nichtstrahlend zerfällt.

Experimentell findet man, daß der Übergang zur aktivierten Temperaturabhängigkeit bei umso höheren Temperaturen liegt, je niedriger die Energie des betrachteten Lumineszenzüberganges ist (Abb.27). Das bedeutet nach Gleichung (7b), daß d für den Übergang 3 kleiner ist als für den Übergang 1. Da d in diesem Modell die Trennung der Ladungsträger durch Diffusionseffekte beschreibt, kann dieser Effekt erklärt werden, wenn man annimmt, daß diese Konstante mit der Lokalisierung der Zustände verknüpft ist, zwischen denen der strahlende Übergang erfolgt. Der Lokalisierungsgrad nimmt mit dem Abstand der Zustände von den Bandrändern zu. So erfolgt der Lumineszenzübergang 1 zwischen Zuständen, die ziemlich dicht an den Bandrändern liegen, während die Übergänge 2 und 3 zwischen Bandrandzuständen und solchen Zuständen erfolgen, die relativ tief in der verbotenen Zone liegen (Abb.18). Dabei sind diese tiefen Zustände im Falle des Übergangs 3 weiter vom zugehörigen Bandrand entfernt und damit lokalisierter als beim Übergang 2. Wie man in Abbildung 27 erkennen kann, biegt die Kurve 3 bei etwas höheren Temperaturen in die Gerade ein als die Kurve 2.

Da die Korrelation zwischen Elektron und Loch auf dieser elektrostatischen Wechselwirkung beruht, sollte die Lumineszenzausbeute durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden können. Durch das Feld wird der Potentialtopf, in dem sich das Elektron befindet, erniedrigt und damit wird die Wahrscheinlichkeit für die Trennung der beiden Ladungsträger größer [40]. Die Lumineszenzintensität sollte also kleiner werden, wenn an die Proben ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird. Dieser Effekt wird auch tatsächlich beobachtet. Die Abhängigkeit der Lumineszenz

von der Feldstärke ist in Abbildung 29 dargestellt [41]. Handelte es sich bei den Lumineszenzübergängen um bimolekulare Rekombination, so hätte ein äußeres Feld keinen direkten Einfluß auf die strahlende Rekombination.

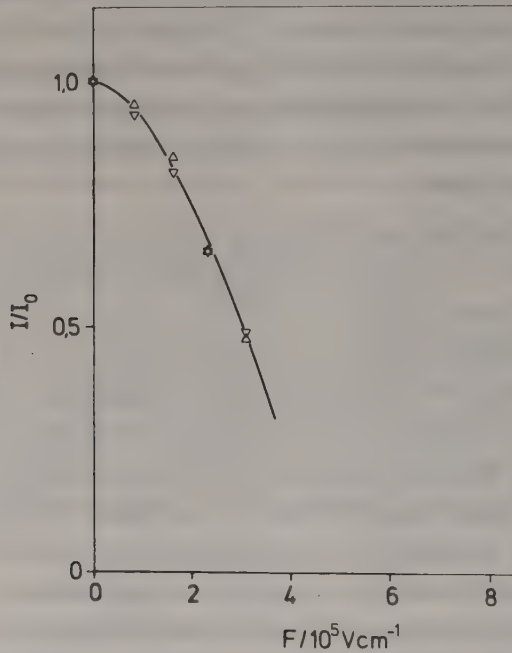


Abb. 29: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von einem äußeren elektrischen Feld F (Δ : $F > 0$; ∇ : $F < 0$).

Das hier vorgestellte Modell beruht auf einer engen Korrelation der rekombinierenden Ladungsträger, es handelt sich dabei um monomolekulare Rekombination. Nach dem Rekombinationskantenmodell von STERN et al. [4,16] sollte die Lage des Lumineszenzmaximums von der Intensität der Anregung abhängen, da bei einer höheren Generationsrate der Schwerpunkt der Überschußladungsträger zu höheren Energien wandert. Dieser Effekt wurde hier nicht beobachtet und ist auch bei monomolekularer Rekombination nicht zu erwarten, da bei der engen Korrelation der angeregten Ladungsträgerpaare ihre Dichte keinen Einfluß auf den energetischen Abstand von Elektron und Loch hat.

In Abschnitt 4.2.3. wurde mit Hilfe von Doppelleerstellen erklärt, warum im Lumineszenzspektrum der Übergang zwischen den Zustandsdichtemaxima in der verbotenen Zone nicht beobachtet wird. Dieser Effekt läßt sich aber auch im Rahmen des Exzitonenmodells deuten. Um ein Exziton in der oben beschriebenen Weise zu bilden, darf der Abstand der beiden angeregten Ladungsträger nicht zu groß sein, damit die Coulomb-Wechselwirkung in der notwendigen Stärke wirksam werden kann. Das bedeutet aber, daß sich nicht beide Ladungsträger in Zuständen befinden dürfen, die eine geringe Dichte und einen hohen Lokalisierungsgrad besitzen. Daher beobachtet man nur Übergänge zwischen Zuständen in der Nähe der Bandkanten, die ja noch relativ ausgedehnt sind, oder Übergänge zwischen diesen Zuständen und lokalisierten Niveaus in der verbotenen Zone.

Da wir in dem hier vorgestellten Modell davon ausgehen, daß bei der Anregung der Lumineszenz Exzitonen erzeugt werden, schließen sich Photoleitung und strahlende Rekombination mit der Quantenausbeute 1 aus. Demnach sollte die Photoleitung dann verschwinden, wenn die Lumineszenz ihren Sättigungswert erreicht hat, und dieser Wert der Quantenausbeute 1 entspricht. Wie aus Abbildung 25 zu ersehen ist, wird aber bei etwa 100 K Lumineszenz und Photoleitung noch nebeneinander beobachtet, obwohl die Ausbeute der strahlenden Rekombination die Sättigung fast erreicht hat. Zudem ist die Temperaturabhängigkeit der Photoleitung hier wie auch bei höheren Temperaturen immer noch durch die Driftbeweglichkeit bestimmt [12], die Photoleitungsausbeute ist also noch nahezu konstant (vgl. Abschn. 4.3.).

In Abschnitt 3.1. wurde zwar für die Quantenausbeute der strahlenden Rekombination bei tiefen Temperaturen ein Wert von der Größenordnung 1 abgeschätzt, dieser Betrag ist allerdings nur bis auf einen Faktor 2 genau. So wird es selbst in diesem Temperaturbereich einer Anzahl von Elektronen gelingen, unter Umständen begünstigt durch innere Felder, den durch das Coulombfeld eines Loches geschaffenen Potentialtopf zu verlassen, bevor sie strahlend mit dem zugehörigen Loch rekombinieren. Eine deutliche Abnahme der Lumineszenzausbeute ist aber erst dann zu erwarten, wenn etwa ebensoviele Elektronen den Potentialtopf verlassen können wie strahlend rekombinieren. Beträgt die Lumineszenzausbeute bei tiefen Temperaturen also nicht 100 %, sondern z. B. nur 80 %, so macht sich dies bei der hier gewählten

logarithmischen Darstellung im Sättigungsverhalten der Lumineszenz kaum bemerkbar. Für die Photoleitung sind dann aber genügend freie Ladungsträger vorhanden, um eine meßbare Photoleitfähigkeit zu erreichen. Werden nun bei hohen Temperaturen die Elektronen nahezu vollständig aus dem Coulombpotential des Loches befreit, so befinden sie sich weiterhin in lokalisierten Zuständen, bewegen sich also mit einer aktivierten Driftbeweglichkeit [12]. Im Rahmen dieses Modells kann also neben der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz auch das Verhalten der Photoleitung bei tiefen Temperaturen zufriedenstellend erklärt werden.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Professor Dr. J. Stuke für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und viele anregende Diskussionen.

Weiterhin möchte ich Herrn Doz. Dr. R. Fischer für seine Unterstützung und viele wichtige Hinweise und Ratschläge danken.

Den Herren Dr. H. Wagner, F. Lücke, J. H. Meier und Dr. Ch. Fritzsche (Freiburg) danke ich für die Durchführung der Ionenimplantation.

Mein Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe unterstützt hat.

Literaturverzeichnis

- [1] siehe z.B. E.W.WILLIAMS und H.B.BEBB in Semiconductors and Semi-metals, Vol.8, Herausgeber: R.K.Willardson und A.C.Beer
Academic Press, New York (1972)
- [2] N.F.MOTT und E.A.DAVIS, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford (1971)
- [3] M.H.COHEN, H.FRITZSCHE und S.R.OVSHINSKY, Phys.Rev.Lett.,
22, 1065 (1969)
- [4] R.FISCHER, U.HEIM, F.STERN und K.WEISER, Phys.Rev.Lett.,
26, 1182 (1971)
- [5] B.T.KOLOMIETS, F.N.MAMONTOVA und A.A.BABAEV, J.Non-Cryst.
Solids 4, 289 (1970)
- [6] R.A.STREET, T.M.SEARLE und I.G.AUSTIN, J.Phys. C 6, 1830 (1973)
- [7] K.WEISER und M.H.BRODSKY, Phys.Rev. B 1, 791 (1970)
- [8] D.ENGEMANN und R.FISCHER, Proc. Fifth Int. Conf. Amorphous and
Liquid Semicond., Garmisch-Partenkirchen (1973), S.947
- [9] R.J.LOVELAND, W.E.SPEAR und A.AL-SHARBATY, J. Non-Cryst.
Solids 13, 55 (1973/74)
- [10] W.E.SPEAR, Proc. Fifth Int. Conf. Amorphous and Liquid Semicond.,
Garmisch-Partenkirchen (1973), S.1
- [11] P.G. LE COMBER und W.E.SPEAR, Phys. Rev. Lett. 25, 509 (1970)
- [12] W.E.SPEAR, R.J.LOVELAND und A.AL-SHARBATY, J. Non-Cryst.
Solids 15, 410 (1974)
- [13] H.F.STERLING und R.C.G.SWANN, Sol. State Electr. 8, 653 (1965)
- [14] R.C.CHITTRICK, J.H.ALEXANDER und H.F.STERLING, J. Electrochem.
Soc. 116, 77 (1969)
- [15] D.MAYDAN, J. Quantum Electr. QE 6 (1970)
- [16] F.STERN, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 954 (1972)
- [17] J.W.MAYER, L.ERIKSSON und J.A.DAVIES, Ion Implantation in Semi-
conductors, Academic Press, New York (1970)
- [18] eigene unveröffentlichte Messungen

- [19] A.TRISKA, D.DENNISON und H.FRITZSCHE, Bul. of the Am.Phys. Soc. 20, 392 (1975)
- [20] W.BEYER und J.STUKE, Phys. stat. sol. (a) 30, 511 (1975)
- [21] W.BEYER, Dissertation, Marburg (1974)
- [22] W.E.SPEAR und P.G.LE COMBER, Sol. State Com., wird veröffentlicht
- [23] eigene unveröffentlichte Messungen
- [24] K.H.OBERMANN, Diplomarbeit, Marburg (1974)
- [25] H.MELL, Proc. Fifth Int. Conf. Amorphous and Liquid Semicond., Garmisch-Partenkirchen (1973), S.203
- [26] D.EMIN in Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors, Herausgeber: P.H. Le Comber und J.Mort, Academic Press, London (1973)
- [27] H.J.APELL, W.KÖNIG und W.GEMEINHARDT, Programm "SESAM2", Rechner des Fachber. Physik, Marburg (1975)
- [28] D.VORNHOLZ, Diplomarbeit, Marburg (1974)
- [29] U.VOGET-GROTE, D.ENGEMANN und J.STUKE, Verhandl. DPG (VI) 10, 397 (1975)
- [30] W.BEYER, J.STUKE und H.WAGNER, Phys. stat. sol. (a) 30, 231 (1975)
- [31] K.L.CHOPRA, Thin Film Phenomena, Mc Graw-Hill, New York (1969)
- [32] T.H. DI STEFANO und D.E.EASTMAN, Phys. Rev. Lett. 27, 1560 (1971)
- [33] G.D.WATKINS und J.W.CORBETT, Phys. Rev. 121, 1001 (1961)
- [34] A.H.KALMA und J.C.CORRELLI, Phys.Rev. 173, 734 (1968)
- [35] N.F.MOTT, E.A.DAVIS und R.A.STREET, The Philosophical Magazine 32, 961 (1975)
- [36] W.E.SPEAR, persönliche Mitteilung
- [37] Handbook, American Inst. of Physics, McGraw-Hill, New York (1972)
- [38] E.A.DAVIS, J. Non-Cryst. Solids 4, 107 (1970)
- [39] P.G. LE COMBER, A.MADAN und W.E.SPEAR, J. Non-Cryst. Solids 11, 219 (1972)
- [40] J.FRENKEL, Zh. Tekh. Fiz. 5, 685 (1938); Phys. Rev. 54, 647 (1938)
- [41] R.FISCHER und D.ENGEMANN, wird veröffentlicht.

Lebenslauf

Persönliches: Geboren am 18.2.1947 in Banfe/Wittgenstein als Sohn des
Werner Engemann und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Huwer.

Schulbildung: 1953 - 1957 Volksschule in Oberhausen/Rhld
1957 - 1966 Gymnasium in Oberhausen/Rhld
25.2.1966 Abitur

Studium: 1966 - 1971 Studium der Physik an der Philipps-Universität
Marburg
15.7.1968 Vordiplom
21.12.1971 Diplom
seit 1972 Promotion an der Philipps-Universität Marburg

